

Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”  
Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення  
та загальної хімічної технології

"На правах рукопису"

УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

в/о завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Толстопалова Н.М.  
“ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія  
спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення  
на тему: Визначення механізму гетерогенних хімічних реакцій методами  
машинного навчання.

Виконала студентка групи ХН – 81 Кудрик Олександра Юріївна  
(шифр групи) (прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Концевой С.А. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультанти: \_\_\_\_\_  
(назва розділу МД) (посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць  
інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2020

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет хіміко-технологічний

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність (спеціалізація) 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. Завідувача кафедри ТНР, В та ЗХТ

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(ініціали, прізвище)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

### ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Кудрик Олександрі Юріївні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Визначення механізму гетерогенних хімічних реакцій методами машинного навчання.

науковий керівник дисертації Концевой Сергій Андрійович, к.т.н ,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «30» березня 2020 р. № 935-С

2. Строк подання студентом дисертації: 8 травня 2020 року

3. Об'єкт дослідження механізм гетерогенного каталізу

4. Вихідні дані програмf штучного інтелекту для розрахунку констант швидкості та програма штучного інтелекту Azure

5. Перелік завдань, які потрібно розробити пошук механізму гетерогенної хімічної реакції на прикладі реакції синтезу аміаку та окислення SO<sub>2</sub>

примінення програми штучного інтелекту до пошуку констант швидкості та підтвердження або спростування запропонованого механізму, дослідження параметрів хіміко-технологічних схем

6. Орієнтовний перелік ілюстративного (графічного) матеріалу презентація, до якої входять : об'єкт і предмет дослідження, методики експерименту, результати експерименту та їх математична обробка, фрагменти програмного коду, висновки.

8. Дата видачі завдання «08» січня 2020 року

## Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Огляд літературних даних щодо методів знаходження констант хімічних реакцій складних хімічних процесів	08.01.20 – 30.01.20	
2.	Проектування експерименту	01.02.20 – 15.02.20	
3.	Пошук і впровадження технологій	16.02.20 – 15.03.20	
4.	Застосування програми	16.03.20 – 15.04.20	
5.	Оформлення результатів	15.04.20 – 30.04.20	
6.	Підготовка до захисту	01.05.20 – 11.05.20	

Студент

\_\_\_\_\_ Кудрик О.Ю.

( підпис )

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник роботи

\_\_\_\_\_ Концевой С. А.

( підпис )

(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 84 стор., 47 рис., 10 табл., 3 додатоків, 13 посилань.

Об'єкт дослідження – механізми гетерогенних каталітичних реакцій.

Предмет дослідження – розрахунок констант швидкостей складних хімічних процесів, алгоритми машинного «навчання», генерація даних для «навчання» нейронних мереж.

Метою роботи є дослідження та використання методів машинного навчання для визначення механізму гетерогенних хімічних реакцій на прикладі реакції синтезу аміаку.

На основі кафедрального програмного продукту, що дає змогу ґрунтуючись на експериментальних даних щодо зміни концентрацій реагентів протягом хімічного процесу та ряду додаткових даних отримати значення констант швидкостей хімічних реакцій, було проведено пошук констант швидкостей хімічних реакцій та аналіз правильності припущеного механізму. Було створено інструкцію щодо користування програмою та удосконалено інструкцію для встановлення програми. Створено нейронну мережу для передбачення констант швидкості на базі Azure.

Програмний продукт створено для обробки експериментальних даних з використанням алгоритмів машинного навчання.

Пропозиції щодо подальших досліджень - застосування нових алгоритмів, вдосконалення інтерфейсу користувача, прискорення та систематизація даних.

КОНСТАНТИ ШВИДКОСТЕЙ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ, МАШИННЕ НАВЧАННЯ, ГЕТЕРОГЕННІ РЕАКЦІЇ, АМІАК, ШТУЧНИЙ ІНТЕЛЕКТ

## ABSTRACT

Explanatory note: 84 pages, 47 figures, 10 tables, 3 supplements, 13 references.

The object of research is the mechanism of industrial synthesis of ammonia.

The subject of research - the calculation of rate constants of complex chemical processes, machine learning algorithms, data generation for "learning" neural networks.

The aim of the work is to study and use machine learning methods to determine the mechanism of heterogeneous chemical reactions on the example of ammonia synthesis reaction.

Based on the cathedral software, which allows based on experimental data on changes in reagent concentrations during the chemical process and a number of additional data to obtain values of rate constants of chemical reactions, the rate constants of chemical reactions and analysis of the correct mechanism of ammonia synthesis.

The software product is designed to process experimental data using machine learning algorithms.

Suggestions for further research - the use of new algorithms, improving the user interface, acceleration and systematization of data.

CONSTANTS OF SPEEDS OF CHEMICAL REACTIONS, MACHINE LEARNING, HETEROGENEOUS REACTIONS, AMMONIA, ARTIFICIAL INTELLIGENCE

Зміст	стор.
ВСТУП .....	9
1. Аналіз технологічного процесу синтезу аміаку середнього тиску .....	10
1.1.1 Фізико-хімічні основи процесу синтезу аміаку .....	11
1.1.2 Рівновага реакції синтезу аміаку .....	12
1.1.3 Каталізатори синтезу аміаку .....	16
1.1.4 Кінетика синтезу аміаку .....	22
1.1.5 Механізм синтезу аміаку на каталізаторі .....	29
1.2 Гетерогенне каталітичне окислення двоокису сурки до сірчаного агідриду .....	32
1.2.1 Механізми каталітичного окиснення двоокису сірки .....	33
1.3 Штучні нейронні мережі, як інструмент знаходження констант швидкостей хімічної реакції .....	35
2 Об'єкти, методи та методики .....	38
2.1 Стислий опис програми .....	38
2.2 Опис використаних технологій .....	39
2.3 Опис етапів роботи програми .....	41
2.3.1 Ввід хімічних реакцій досліджуваного процесу .....	43
2.3.2 Отримання системи диференціальних рівнянь .....	44
2.3.4 Ввід даних .....	47
2.3.5 Визначення інтервалу інтеграції .....	50
2.3.6 Розділення експериментальних даних на проміжки за часовим інтервалом .....	51
2.3.7 Генерація множини варіацій наборів констант для кожного часового проміжку та розв'язків системи диф. рівнянь .....	52
2.3.8 «Навчання» нейронних мереж .....	57
2.3.9 Отримання шуканих констант .....	62
2.3.10 Розрахунок відносної похибки у результатах .....	63
2.3.11 Представлення результатів розрахунків .....	64
3. Дослідження параметрів хіміко-технологічних схем у студії машинного навчання Azure .....	66
3.1 Отримання даних .....	66

3.2 Підготовка даних.....	68
3.3 Визначення ознак .....	68
3.4 Вибір і застосування алгоритму навчання .....	70
3.5 Прогнозування значень з використанням навченої моделі .....	72
3.6 Підсумковий вид експерименту .....	75
4 Результати експерименту .....	76
4.1 Визначення константи швидкості реакції окислення $\text{SO}_2$ на ванадієвому каталізаторі .....	76
4.2 Визначення константи швидкості реакції окислення $\text{SO}_2$ на залізному каталізаторі .....	78
4.3 Визначення константи швидкості реакції синтезу $\text{NH}_3$ на залізному каталізаторі .....	79
4.4 Інструкція щодо установки програми.....	81
4.5 Ідеї з удосконалення продукту .....	82
4.6 Інструкція щодо використання програми .....	82
4.7 Створення нейронної мережі в студії Azure та її застосування а експериментальних даних. ....	84
ВИСНОВКИ .....	88
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	89
Додаток А.....	91
Додаток Б .....	92
Додаток В.....	93



## ВСТУП

Машинне навчання - це розділ штучного інтелекту в сфері комп'ютерних технологій, який використовує статистичні методи, щоб надати комп'ютерам можливість «вчитися» (підвищувати продуктивність при виконанні певного завдання) з даних без явного програмування.

Машинне навчання пов'язано зі статистикою, яка також фокусується на прогнозуванні з використанням комп'ютерів. Воно має тісні зв'язки з Математична оптимізація має зв'язки з машинним навчанням, яка надає методи, теорію і прикладні області для цієї області. Інтелектуальний аналіз даних поєднується з машинним навчанням, в той час коли другий підсектор більше уваги приділяє аналізу інтелекту і відомий як навчання без учителя.

У сфері аналізу даних машинне навчання - це метод, що використовується для винайдення складних моделей та алгоритмів, які служать прогнозом - це називається прогнозованою аналітикою. Ці аналітичні моделі дозволяють дослідникам, інженерам, науковцям та аналітикам "знаходити надійні та відтворювані результати та приховані перспективи", використовуючи зв'язки та тенденції даних.

Мета роботи - дослідження та викорисання методів машинного навчання для визначення механізму гетерогенних хімічних реакцій на прикладі реакцій синтезу аміаку та окиснення діоксиду сірки.

На основі попередніх досліджень, проведених на кафедрі ТНР, В та ЗХТ запропоновано рішення цієї проблеми із застосуванням алгоритмів машинного навчання, які дозволять робити обчислення в розумних термінах.

## 1. Аналіз технологічного процесу синтезу аміаку середнього тиску

Синтетичний аміак використовується як проміжний продукт для отримання великої кількості різних азотовмісних сполук, таких як азотна кислота, карбамід, амофос та ін. Собівартість аміаку досить висока і на даний час проводяться роботи, спрямовані на зниження високої енергоємності виробництва, вдосконалення апаратури і пошук нових матеріалів для неї. Але найбільшу кількість досліджень присвячено розробці нових і вдосконаленню вже наявних каталізаторів синтезу аміаку. Створення високоефективних каталізаторів дозволило б знизити температуру і тиск синтезу, підвищити рівноважну концентрацію продукту, що призвело б до зменшення собівартості синтетичного аміаку. Каталітичну активність щодо реакції синтезу аміаку виявляють залізо, осмій, уран, молібден, вольфрам та інші метали, що мають незаповнені електронні оболонки.

Основним компонентом сучасних каталізаторів синтезу аміаку є пористе залізо, що отримується відновленням магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , воднем або азотоводною сумішшю при  $300 - 400^\circ\text{C}$ . В процесі кристалохімічних перетворень утворюється активна каталітична фаза з енергетично невірноваженими кубічними ґратками. В процесі роботи каталізатора під впливом температури протікає зростання кристалітів заліза, що супроводжується зменшенням кількості енергетично невірноважених атомів заліза, що призводять до зниження його каталітичної активності.

Для підвищення тривалості роботи у каталізатор вводять промотори - з'єднання, додавання яких в невеликих кількостях збільшує активність каталізаторів, їх селективність і стабільність. Типовими промоторами є лужні, лужноземельні, амфотерні і кислі оксиди. Промотори умовно поділяються на модифікуючі – ті, що змінюють характер і швидкість

елементарних стадій каталітичних процесів і структуроутворюючі – ті, що підвищують опір каталізатора шляхом механічного і хімічного руйнування.

Виробництво синтетичного аміаку складається з трьох основних технологічних стадій:

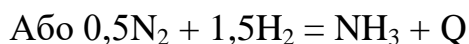
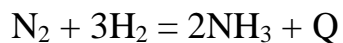
1. отримання початкової азотоводневої суміші (синтез-газу);
2. очистка синтез-газу від домішок;
3. синтез аміаку.

Основною сировиною для отримання аміаку є природний газ. Основні стадії сучасних технологічних схем виробництва аміаку включають такі процеси: сіркоочистку, парову каталітичну конверсію метану в трубчастій печі, пароповітряну каталітичну конверсію метану в шахтному конверторі, двоступеневу каталітичну конверсію оксиду вуглецю, абсорбційну очистку газу від  $\text{CO}_2$ , метанування залишкових оксиду і діоксиду вуглецю, компримування азотоводневої суміші та каталітичний синтез аміаку. Розглянемо автоматизацію процесів конверсії метану, конверсії оксиду вуглецю і синтезу аміаку.

#### 1.1.1 Фізико-хімічні основи процесу синтезу аміаку

На практиці реакція між азотом і воднем протікає тільки на каталізаторах, за їх відсутності швидкість реакції дуже мала. Ступінь перетворення  $\text{N}_2$  та  $\text{H}_2$  в аміак залежить від умов проведення процесу [температури, тиску, тривалості (часу) контакту, якості каталізатора і конструкції контактного апарату] і зазвичай коливається в межах 20-30 %. Для збільшення ступеня перетворення азотоводородної суміші в умовах промислового синтезу аміаку застосовується багаторазова циркуляція газу через каталізатор з проміжним виділенням  $\text{NH}_3$  — так званий круговий аміачний цикл.

Реакція синтезу аміаку :



оборотна, вона протікає з виділенням тепла і зменшенням об'єму. Тому, згідно з принципом Ле-Шательє, при підвищенні тиску рівновага цієї реакції буде зміщуватися вправо, тобто в бік збільшення вмісту аміаку в газовій суміші. Якщо при 10,0 МПа рівноважний вміст  $\text{NH}_3$  у газовій суміші складає ~10 %, а при 30 МПа ~ 42 %.

Тепловий ефект реакції мало залежить від температури, його значення в робочих межах температур зазвичай приймають рівним 54050 кДж/кмоль або 3184 кДж/кг. Згідно принципу Ле-Шательє, з пониженням температури рівновага екзотермічної реакції зсувається в бік утворення продукту. Вміст аміаку в газовій суміші збільшується. Якщо при тиску 30 МПа і температурі 600° С рівноважний вміст  $\text{NH}_3$  складає близько 12,8 %, то при 500° С вже ~26 %, а при 400° С – 48,2 %. Константа рівноваги. Рівняння константи рівноваги реакції (рівняння II) при вираженні концентрації реагуючих речовин через їх парціальні тиски має вигляд:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot P_{\text{N}_2}^{0.5}}$$

де  $P_{\text{H}_2}$   $P_{\text{N}_2}$   $P_{\text{NH}_3}$  - парціальні тиски  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

### 1.1.2 Рівновага реакції синтезу аміаку

Процес синтезу аміаку описується наступним рівнянням [1]:



Реакція синтезу аміаку є оборотною екзотермічною. Вона відбувається зі зменшенням числа газових молей, тому для усунення рівноваги вправо реакцію необхідно здійснювати при низьких температурах і при високому тиску. Для визначення кількісного впливу температури і тиску на

рівноважну ступінь перетворення і склад рівноважної газової суміші необхідно знати константу рівноваги реакції

$$K_p = \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}.$$

Для розрахунку рівноважного ступеня перетворення задамося такими даними: склад вихідної газової суміші - чисті азот і водень; співвідношення  $N_2$ :  $H_2$  становить 1: 3; концентрація, % об: азоту - 25, водню - 75. Концентрацію компонентів в рівноважній газовій суміші у відсотках позначимо через  $C_{NH_3}$ ,  $C_{N_2}$ ,  $C_{H_2}$ . Розрахунок будемо вести на одиницю об'єму газової суміші. Сумарну концентрацію речовин приймемо за 100%. Тоді парціальні тиску компонентів складуть:

$$P_{N_2} = \frac{C_{N_2}}{100} P_{\text{обш}}; P_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{100} P_{\text{обш}}; P_{NH_3} = \frac{C_{NH_3}}{100} P_{\text{обш}}.$$

Константу рівноваги реакції можна записати в наступному вигляді:

$$K_p = \frac{C_{N_2} C_{H_2}^3 P^2}{C_{NH_3}^2 \cdot 10^4}.$$

Для визначення рівноважних концентрацій компонентів в газовій суміші скористаємося додатковими рівняннями:

$$C_{N_2} + C_{H_2} + C_{NH_3} = 100\%;$$

$$C_{N_2} + C_{H_2} = 100 - C_{NH_3};$$

$$\frac{C_{H_2}}{C_{N_2}} = \frac{3}{1}.$$

Вразимо концентрацію всіх компонентів через  $C_{NH_3}$ . Отримаємо:

$$C_{N_2} = \frac{1}{4}(100 - C_{NH_3});$$

$$C_{H_2} = \frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}).$$

Підставивши ці вирази в формулу для константи рівноваги, отримаємо:

$$K_p = \frac{\frac{1}{4}(100 - C_{\text{NH}_3}) \left[ \frac{3}{4}(100 - C_{\text{NH}_3}) \right]^3 P^2}{C_{\text{NH}_3}^2 \cdot 10^4}$$

$$K_p C_{\text{NH}_3}^2 \cdot 10^4 = \frac{1}{4} \left( \frac{3}{4} \right)^3 (100 - C_{\text{NH}_3})^4 P^2.$$

Для спрощення рішення цього рівняння винесемо корінь квадратний з обох частин. Отримаємо:

$$\sqrt{K_p} C_{\text{NH}_3} \cdot 10^2 = \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{3}{4} \right)^3} (100 - C_{\text{NH}_3})^2 P.$$

Після спрощення цього рівняння отримаємо квадратне рівняння з одним невідомим:

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0.$$

Для вирішення цього рівняння щодо  $C_{\text{NH}_3}$  необхідно знати величину  $\sqrt{K_p}$ . Як відомо, константа рівноваги хімічних реакцій залежить тільки від температури, однак, оскільки синтез аміаку здійснюється за дуже високих тисків, константа рівноваги залежить також і від тиску. Ця залежність описується наступним рівнянням:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,864 \cdot 10^{-7} T^2 + I.$$

Коефіцієнти  $\beta$  і  $I$  залежать від тиску. Ця залежність виражається цифрами, представленими в табл. 1.1.

Користуючись наведеними даними, можна розрахувати константу рівноваги реакції при будь-яких значеннях температури і тиску, а знаючи константу рівноваги, легко визначити рівноважну концентрацію аміаку в

газовій суміші в залежності від температури і тиску. Результати розрахунків представлені в табл. 1.2.

Таблиця 1.1 - Залежність коефіцієнтів  $\beta$  і  $I$  від тиску

Тиск, МПа	$\beta$	$I$
1	0	-1,993
10	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,113
30	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,206
60	$1,0856 \cdot 10^{-3}$	-3,059
100	$2,6833 \cdot 10^{-3}$	-4,273

Таблиця 1.2 - Залежність рівноважної концентрації аміаку в газовій суміші від температури і тиску

Температура, °C	Рівноважна концентрація $\text{NH}_3$ при тиску, МПа					
	0,1	1,0	10,0	30	60	100
200	8,6	50,66	81,54	89,94	95,37	98,26
300	2,18	14,73	52,04	70,96	84,21	92,55
400	0,415	3,85	25,12	47,0	65,2	79,82
500	0,124	1,21	10,61	26,44	42,15	57,47
600	0,049	0,49	4,52	13,77	23,1	31,43
700	0,022	0,23	2,18	7,28	12,6	15,87

Представлені дані показують, що для досягнення високого ступеня перетворення азотоводородної суміші в аміак процес синтезу необхідно вести при температурі 200 ° C і тиску ~ 100 МПа. Однак і в цих умовах

повного перетворення азоту і водню в аміак не відбувається. У практичних умовах здійснити синтез аміаку без каталізаторів неможливо. Промислові каталізатори мають температуру запалювання близько  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а робочий інтервал температур складає  $450\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . З економічних міркувань синтез аміаку здійснюють при тисках  $25\text{--}35\text{ МПа}$ . У цих умовах максимальна концентрація аміаку в прореагованій азотоводневій суміші не перевищує  $25\%$ , а реальна концентрація буде істотно нижче, так як в промислових умовах стан рівноваги не досягається. Звідси випливає висновок, що процес синтезу аміаку необхідно здійснювати за циркуляційною схемою, сутність якої полягає в тому, що аміак, що утворився в результаті синтезу, виділяють з газової суміші шляхом конденсації при охолодженні, а не прореагований азот і водень змішують зі свіжої азотоводородної сумішшю і повертають в цикл синтезу.

### 1.1.3 Каталізатори синтезу аміаку

Здійснити синтез аміаку без каталізаторів неможливо. [1] [3] Тому головною проблемою при розробці промислової технології синтезу аміаку було використання активних каталізаторів. В результаті багаторічних досліджень, виконаних німецькими вченими Ф. Габером, К. Бошем і Г. ВанОордтом, було встановлено, що каталітичні властивості по відношенню до реакції синтезу аміаку мають метали VI- VIII груп Періодичної системи Д. І. Менделєєва - залізо, марганець, молібден, вольфрам, уран, осмій, платина, рутеній і ін. З усіх цих речовин найбільш дешевим і в той же час досить активним каталізатором є пористе залізо, отримане відновленням магнетиту воднем при температурі  $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В результаті відновлення утворюється залізо кристалічної структури, властивої  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що не містить атомів кисню. У таких кристалах знаходяться енергетично невірноважені



атоми заліза, що володіють високою каталітичною активністю. Однак в процесі синтезу аміаку при температурах 400- 500 ° С відбувається зростання кристалів заліза, в результаті чого зменшуються число неврівноважених атомів заліза і поверхня каталізатора, що призводить до зниження його активності. До складу каталізатора для збереження його активності вводять структуроутворюючі промотори, наприклад  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид алюмінію має таку ж кристалічну структуру, як і магнетит, і оскільки воднем не відновлюється, він обволікає кристали заліза тонкою оксидною плівкою і перешкоджає їх росту. [1] , [3]

Оптимальна кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сплаві з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становить 2-4%. Подальше збільшення вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сплаві недоцільно, так як він не бере участі в реакції синтезу, але має підвищену адсорбційну здатність до молекул аміаку і затримує їх на поверхні каталізатора. До складу каталізатора для полегшення десорбції аміаку з його поверхні вводять модифікуючі промотори - оксиди калію і кальцію. При цьому співвідношення між структуроутворюючими і модифікуючими промоторами  $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$  має дорівнювати 1.

Починаючи з 1967 р в СРСР в практику синтезу аміаку був впроваджений стандартний чотири рази промотований каталізатор СА-1 наступного складу, %:  $\text{FeO}$  - 29-36;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 54-68;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3-4;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,5-1,0;  $\text{CaO}$  - 2-3;  $\text{SiO}_2$  - 0,7-1,3;  $\text{SO}_3$  - не більше 0,015;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - не більше 0,02;  $\text{NiO}$  - не більше 0,5.

Початковою сировиною для приготування каталізатора є металеве каталізаторне залізо або концентрат, який одержують при збагаченні залізної руди Оленегорського родовища, що містить 99,4%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поряд з окисленим каталізатором СА-1 в Радянському Союзі випускався каталізатор марки СА-1В (відновлений). В даному випадку відновлення каталізатора здійснювалося на місці виробництва і в колону синтезу завантажувалася вже відновлений каталізатор, втрати часу на його

відновлення відсутні. Температура запалювання залізного каталізатора становить близько  $400^{\circ}\text{C}$ , робочий інтервал температур  $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$ . При температурі вище  $550^{\circ}\text{C}$  відбувається спікання каталізатора і він втрачає активність. Настільки високі температури синтезу зумовлюють необхідність ведення процесу при високому тиску -  $30\text{--}35\text{ МПа}$ , що тягне за собою збільшення енергетичних витрат на стиск азотоводневої суміші і ускладнення конструкції технологічного обладнання. У зв'язку з цим найважливішим завданням розвитку азотної промисловості є розробка низькотемпературних каталізаторів синтезу аміаку. Дослідження в цьому напрямку проводяться в багатьох країнах світу. В СРСР в кінці 80-х - початку 90-х рр. XX ст. ГІАП розробив кілька марок низькотемпературних каталізаторів синтезу аміаку: СА-Н-I, СА-Н-II, СА-Н-III. На відміну від каталізатора СА-I низькотемпературні каталізатори містять зменшену кількість промотуючих оксидів алюмінію, калію і кальцію і додаткову кількість інших промоторів.

До складу каталізатора СА-Н-I в якості промоторів додатково вводять оксиди магнію і ванадію, в каталізатор СА-Н-II - оксиди магнію і кобальту, СА-Н-III - оксиди вольфраму і молібдену. Ці каталізатори мають температуру запалювання  $350^{\circ}\text{C}$  і дозволяють вести синтез аміаку в інтервалі температур  $350\text{--}475^{\circ}\text{C}$ , що дозволяє здійснювати процес синтезу при більш низькому тиску. Фірма «Haldor Topse» розробила низькотемпературний залізний каталізатор КМ-1, що дозволяє здійснювати процес синтезу аміаку при тиску  $12\text{--}15\text{ МПа}$ , при цьому концентрація аміаку на виході з колони синтезу становить  $15,5\%$ . Фірма «ICI Katalco» розробила каталізатор на основі рутенію, нанесеного на графіт. Цей каталізатор забезпечує ведення процесу синтезу аміаку при тиску  $8\text{--}10\text{ МПа}$ . Концентрація аміаку на виході з колони синтезу становить близько  $19\%$ . Таким чином, застосування низькотемпературних каталізаторів дозволяє

істотно знизити тиск синтезу, зменшити енергетичні витрати і знизити собівартість продукції.

До промислових каталізаторів синтезу аміаку висуваються високі вимоги. Каталізатор повинен бути активним протягом тривалого часу, стійким до дії каталізаторних отрут — домішок, що надходять у колону синтезу аміаку з азотоводновою сумішшю. Тому в процесі синтезу необхідно використовувати азотоводневу суміш високої чистоти. Каталізатори синтезу аміаку базуються на застосуванні металевого заліза, промотованого лужними металами, оксидами алюмінію й магнію. Чисте залізо швидко втрачає свою активність, якщо в каталізаторі немає оксидів-промоторів. Активність заліза зменшується при додаванні нікелю, а сплав марганцю з залізом виявляє максимальну активність при вмісті 30...40 % марганцю. Звичайний промотований залізний каталізатор додатково активується добавкою кобальту. Такий каталізатор отримують випалюванням у кисні залізокобальтових сплавів з наступним введенням промоторів. Каталізатори, що отримані із залізних сплавів із вмістом кобальту 10...17 %, при температурах більше 475 °С активніші промислового залізного каталізатору. Активність залізного каталізатору підвищується при додаванні калію. Роль каталізатору в синтезі аміаку полягає в утворенні на каталітичній поверхні нітридної сполуки, яка потім перетворюється на аміак. Зв'язок азоту з металом досить слабкий, проте, він дає можливість адсорбуватися молекулам аміаку. Зв'язок азоту з металом занадто сильний для таких елементів як літій, кальцій і алюміній, що утворюють з азотом нітриди. У першій серії перехідних металів оптимум між утворенням поверхневого нітриду і десорбцією аміаку з поверхні, отриманий для заліза, що не утворює нітриду безпосередньо з азоту крім випадку дуже високих тисків, але легко утворює їх у реакції з аміаком. Хемосорбція азоту на поверхні заліза вважається стадією, що лімітує швидкість усього процесу синтезу.

Плавлені залізні каталізатори, промотовані  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ , мають високу активність і стійкість при експлуатації. Дуже високою активністю володіє пористе залізо, отримане відновленням магнітного оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температурі  $300\ldots 400^\circ\text{C}$ . При цьому утворюється залізо кристалічної (кубічної) структури, властивої  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , яка не містить атомів кисню. У таких кристалах знаходяться енергетично невірноважені атоми заліза, які зумовлюють каталітичну активність заліза. При температурах синтезу аміаку відбувається зростання кристалів заліза, унаслідок чого зменшується кількість невірноважених атомів на поверхні каталізатору, що призводить до зниження його активності. Щоб при тривалій роботі каталізатору перешкодити переходу його активних центрів у неактивний стан, до складу каталізатору вводять активатори (промотори), наприклад, оксид алюмінію, який обволакує кристали заліза, що утворилися, тонкою оксидною плівкою, що ускладнює взаємодію між атомами заліза і тому сповільнює зростання кристалів. За відсутності в каталізаторі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристали заліза в процесі синтезу аміаку збільшуються до розмірів 60 нм, і питома поверхня їх скорочується до  $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . При наявності ж оксиду алюмінію припиняється зростання кристалів по окремих гранях, розміри кристалів зберігаються такими ж, що і при відновленні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , тобто 40 нм і менше. Тобто  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перешкоджає спіканню кристалів заліза, унаслідок чого їхня питома поверхня зберігається на рівні  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Якість і умови застосування вітчизняних і закордонних каталізаторів синтезу аміаку надано в табл. 1.3

Таблиця 1.3 - Якість і умови застосування вітчизняних і закордонних каталізаторів синтезу аміаку

Показники	Каталізатор	
	Вітчизняний	Закордонний

	CA-1	CA-2	KM	A110-1	S6-10
Найменування відновленої форми	CA-1B	CA-2B	KMR	A101-1H	S6-10 <sub>ред</sub>
Промотори	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, MgO, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, MgO
Форма	Гранули, зерна	Зерна	Гранули	Гранули	Зерна
Розміри, мм	1-10	3-15	1,5-23	1,5-9,4	1,5-20
Насипна щільність, кг/дм <sup>3</sup>	2,0-3,0	2,0-3,0	2,5	2,-3,0	2,5-2,9
Умови експлуатації: Температура, °C Тиск, МПа, Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	360–500 до 60 20000– 40000	475–600 до 60 20000– 40000	360–550	330–530 20–50	350–520 — 7000– 40000
Термін експлуатації, років	3-4		<10	10-12	10-15
Виробник	Ukraine		H.Topsoe	Ammonia Casale	BASF

Каталізатор CA-1B не вимагає тривалого відновлення в колонах синтезу, у результаті чого при його перевантаженнях тривалість непродуктивної роботи агрегату скорочується в порівнянні з каталізатором CA-1 на 5...8 днів. Застосування попередньо відновленого каталізатору практично виключає можливість його дезактивації при пуску колони після перевантаження. Подрібнений відновлений каталізатор має термін служби 3...5 років. Склад каталізатору CA-1 наведено в табл. 1.4

Таблиця 1.4 - Склад каталізатору CA-1

Компоненти	Доля, % мас.	Компоненти	Доля, % мас.
FeO	29—36	SO <sub>3</sub>	0,015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3—4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
CaO	2—3	CuO	0,1

MgO	До 0,7	NiO	0,05
SiO <sub>2</sub>	До 0,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Решта

Транспортують каталізатор у металевих барабанах місткістю 20...50 дм<sup>3</sup> або металевих флягах. Каталізатор СА-2 особливо ефективний у гарячій зоні колон синтезу аміаку при постійному завантаженні каталізаторів різного хімічного складу. Термін служби — 4 роки. Технічна характеристика каталізатора наведена нижче.

Основний компонент — магнетит, промотований Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Насипна щільність, кг/дм<sup>3</sup> :

окисненого .....2,7...3;

відновленого .....1,9...2,4;

питома поверхня, м<sup>2</sup> /г .....10...15;

пористість, % .....30;

механічна міцність на стирання, %, .....не менш 90.

#### 1.1.4 Кінетика синтезу аміаку

Механізм каталітичного синтезу аміаку досліджувався багатьма вченими. У Радянському Союзі їм займався М. І. Тьомкін із співробітниками. [1]

Йому вдалося встановити, що цей процес складається з двох послідовних стадій:

1) хемосорбції азоту каталізатором з утворенням «поверхневого» нітриду

2) відновлення останнього воднем газової фази з утворенням аміаку. Повільнішою являється перша стадія, і, отже, вона визначає швидкість каталітичного синтезу.

Як і будь-який гетерогеннокаталітичний процес, синтез аміаку складається з декількох стадій, що включають дифузію азоту і водню з обсягу газової суміші до поверхні каталізатора, активовану адсорбцію молекул азоту на активних центрах каталізатора з утворенням нітридів заліза  $\text{Fe}_x\text{N}$ , взаємодія водню з нітридами заліза з утворенням проміжних комплексів  $\text{Fe}_x\text{NH}$ ,  $\text{Fe}_x\text{NH}_2$ ,  $\text{Fe}_x\text{NH}_3$ , десорбції аміаку з поверхні каталізатора і його дифузію в газовий обсяг.

Кінетика синтезу аміаку на залізних каталізаторах вивчалася багатьма авторами. За загальним визнанням, лімітуючою стадією процесу є адсорбція молекул азоту на поверхні каталізатора. Виходячи з цього, М. І. Тьомкін і В. М. Пижов запропонували наступне рівняння для опису кінетики синтезу:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = K_1 P_{\text{N}_2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha},$$

де  $K_1, K_2$  – константи швидкості прямої і зворотної реакції;

$P_{\text{N}_2}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{NH}_3}$  – парціальні тиски компонентів;

$\alpha$  – коефіцієнт, що характеризує ступінь покриття поверхні каталізатора азотом, для залізного каталізатора величина становить 0,5.

Таким чином, в умовах, віддалених від стану рівноваги, кінетичне рівняння набуває вигляду:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = K_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}}.$$

Звідси випливає, що максимальна швидкість реакції синтезу в початковий момент відповідає співвідношенню  $\text{H}_2: \text{N}_2$ , рівному 1,5, що підтверджує гіпотезу про лімітуючу стадію процесу. Залежність константи швидкості від температури характеризується такими даними наведеними в таблиці 5:

Таблиця 5 - Залежність константи швидкості від температури

T, К	700	720	750	770	800
$K \cdot 10^{-4}$	0,35	0,94	2,2	5,34	11,8

Величина енергії активації становить 58,61 кДж / моль. Для розрахунку концентрації аміаку на виході з колони синтезу запропоновано наступне рівняння:

$$\frac{K_1}{w_1 P^{0,5}} = -0,5(1+x)(1-x)^4 \ln \left[ 1 - \frac{x^2(1-x_p)^4}{x_p^2(1-x)^4} \right],$$

де  $K_1$  – константа швидкості прямої реакції;  $w_1$  – об'ємна швидкість газової суміші на виході з шару каталізатора;  $x$  – вміст аміаку на виході з шару каталізатора, мол. част.;  $x_p$  – рівноважний вміст аміаку в газовій суміші, мол. част.

Використання цього рівняння для практичних розрахунків важке, тому для визначення об'єму каталізатора і розрахунку розмірів колони синтезу використовують величину оптимальної об'ємної швидкості.

Залежність концентрації аміаку на виході з колони синтезу від об'ємної швидкості характеризується даними, представленими в табл. 1.6 і на рис. 1.1

Таблиця 1.6 - Залежність концентрації аміаку на виході з колони синтезу від об'ємної швидкості і температури

Тиск, МПа	Об'ємна швидкість $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$	Вміст $\text{NH}_3$ , % об., при різній температурі, °С						
		400	425	450	475	500	525	550
30	15000	21,3	23,8	24,6	23,6	22,1	19,3	16,2
	30000	16,8	19,3	20,7	20,8	19,7	17,5	15,3
	60000	12,7	15,0	16,7	17,3	17,1	15,7	13,9
	120000	9,1	11,2	12,7	15,7	13,9	13,2	12,1



На рисунку 1.1 представлена залежність вмісту аміаку від температури при різних об'ємних швидкостях ( $P = 30$  МПа).

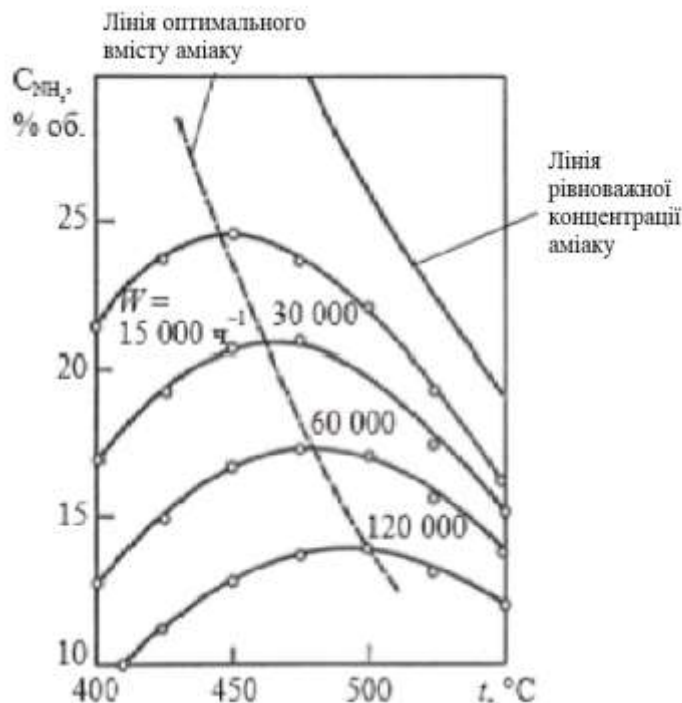


Рисунок 1.1 - Залежність вмісту аміаку від температури при різних об'ємних швидкостях

Проаналізувавши представлені дані, можна зробити висновок: при постійній об'ємній швидкості зі збільшенням температури концентрація аміаку спочатку зростає, досягає максимуму, а потім знижується. Тому для кожної об'ємної швидкості існує оптимальна температура, при якій концентрація аміаку в газовій суміші максимальна. Зі збільшенням об'ємної швидкості положення максимуму зміщується в область більш високих температур, отже, по висоті шару каталізатора оптимальна температура непостійна. У міру протікання реакції вона повинна знижуватися, внаслідок чого для підтримки оптимального температурного режиму процес синтезу необхідно починати при максимально високій температурі, а потім

температуру знижувати по лінії оптимальних температур. Така залежність характерна для всіх оборотних екзотермічних реакцій. Другий важливий висновок, який випливає з представлених даних, свідчить про те, що зниження концентрації аміаку на виході з колони синтезу відбувається непропорційно збільшенню об'ємної швидкості. Зі збільшенням об'ємної швидкості в два рази концентрація аміаку знижується всього лише на 20-25%. Це пояснюється тим, що зі збільшенням об'ємної швидкості система віддаляється від стану рівноваги, в результаті чого швидкість сумарного процесу зростає, а отже, зростає і продуктивність каталізатора. Питому продуктивність каталізатора можна розрахувати за формулою:

$$G = 0,771 \omega a_1 \sigma,$$

де  $G$  – питома продуктивність каталізатора,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ ;  $\omega$  – об'ємна швидкість газової суміші на вході в колону синтезу,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ ;  $a_1$  – частка аміаку, який утворюється в колоні синтезу;  $\sigma$  – зменшення обсягу газової суміші в результаті синтезу.

$$a_1 = \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ вих}} - C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}}{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}},$$

де  $C_{\text{NH}_3 \text{ вих}}$  – вміст  $\text{NH}_3$  на виході з колони синтезу;  $\text{вх } C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}$  – вміст  $\text{NH}_3$  на вході в колонну синтезу.

$$\sigma = \frac{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}}{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ вих}}}.$$

Таким чином, для збільшення продуктивності колони синтезу процес синтезу необхідно вести при максимально високих об'ємних швидкостях. Однак зі збільшенням об'ємної швидкості зростає обсяг прореагованої азотоводневої суміші, отже, зростає циркуляційне навантаження.

Одночасно з цим збільшуються витрати холоду на конденсацію аміаку і знижується кількість тепла, що виділяється в колоні синтезу на одиницю об'єму газової суміші, тому в промислових схемах синтезу аміаку

існує оптимальна величина об'ємної швидкості, яка залежить від тиску. У системах середнього тиску (25-35 МПа) оптимальна об'ємна швидкість становить 15 000-30 000 год<sup>-1</sup>, в системах високого тиску (45-50 МПа) - 50 000-60 000 год<sup>-1</sup>. При таких об'ємних швидкостях концентрація аміаку на виході з колони синтезу становить 15-20%.

Дія каталізатора заснована на розгалуженні процесу хімічної взаємодії за рахунок нових стадій (зі зниженою енергією активації), не характерних для прямої взаємодії (наприклад,  $A + B = AB$ ). У присутності каталізатора (кат) один з вихідних реагентів або обидва утворюють проміжні, нестійкі фази (АкатВ):



Процеси такого типу легко починаються через знижену енергію активації, а нестійкість проміжних фаз визначає швидкість розкладання з утворенням кінцевого продукту (AB) і каталізатора (кат), який знову вступає у взаємодію:  $\text{АкатВ} = \text{AB} + \text{кат}$ . (2)

При цьому енергія активації каталітичного процесу  $E_a^k$  менша, ніж для прямої реакції  $E_a$ , що демонструє рисунок 1.2

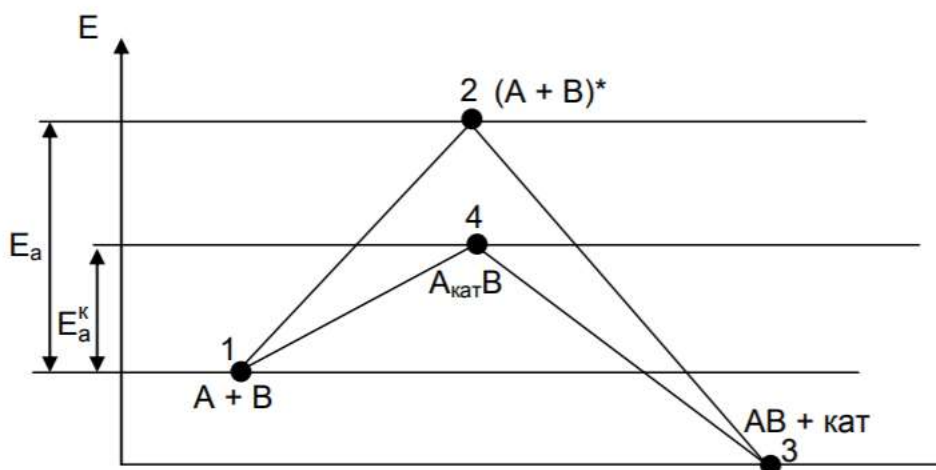


Рисунок 1.2 – Схема зіставлення енергій активації

Нагадаємо, що енергія активації входить в рівняння Арреніуса в негативний показник ступеня, а значить навіть невелике її зниження призводить до значного зростання швидкості реакції. При цьому слід враховувати, що кожен каталізатор відрізняється індивідуальною оптимальною температурою прояву максимальної активності в процесі. В цілому, активність каталізатора зі збільшенням часу ведення процесу зменшується, що визначають терміном «отруєння каталізатора». Отруєння може бути оборотним і необоротним, але завжди обумовлено розвитком побічних, нецільових реакцій. При тривалій роботі на сітках осідають пилинки, сліди масел і т.п. домішки. Для відновлення активної контактної поверхні сітки регенерують, видаляючи забруднювачі і усуваючи отруєння, яке в даному випадку має оборотний характер. Необоротне отруєння змінює склад і структуру каталізатора.

В даний час теорія і практика гетерогенного каталізатора базується на положеннях: про активність не всієї поверхні каталізаторів, а лише окремих ділянок – активних центрів; про необхідність хімічної спорідненості каталізатора одному або декільком реагентів, тобто про близькість структурних і енергетичних характеристик; про каталізатор у вигляді трьох його складових – носій (як правило, пориста речовина, на якій розміщені інші складові), безпосередньо каталітичне речовина і промотори (активатори), які впливають на каталізатор з підвищенням його активності, стійкості, вибіркової дії лише на зміну необхідних властивостей (селективність) і т.п. Кінетика процесів гетерогенного каталізу істотно складніша, тому що реакції розділені на окремі етапи:

- дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні розділу;
- дифузія реагенту в об'ємі приймаючої фази;
- власне хімічна взаємодія;
- дифузія продуктів взаємодії в об'ємі приймаючої фази до поверхні розділу;

- дифузія продуктів взаємодії в об'ємі передавальної фази.

Очевидно, що чим більш рухливі реагенти, тобто чим менша щільність або в'язкість, тим швидше реалізуються дифузійні етапи. Прийнято вважати, що загальна швидкість гетерогенного процесу лімітується (обмежується) швидкістю самого повільного етапу або стадії взаємодії. Якщо найповільніша стадія – власне хімічна взаємодія, то процес вважають проходить в кінетичній області і на його швидкість найбільш дієво впливають хімічні параметри: концентрація, тиск, температура і тип каталізатора. Коли лімітуючою стадією є котрась із дифузійних, процес вважають проходить в дифузійній області і більш значуще регулювати процес можна фізичними параметрами: зміною площі розділу фаз, перемішуванням, гідроаеродинамічними умови підведення і відведення фаз. Можуть застосовуватися й інші параметри енергетичного впливу, які поклали початок розвитку окремих наукових напрямів: світло (фотохімія), лазерне випромінювання, іонізуюче випромінювання (радіаційна хімія), механічний вплив і ударні хвилі (механохімія) і т.д.



#### 1.1.5 Механізм синтезу аміаку на каталізаторі

До сих пір процес адсорбції азоту на поверхні металів розглядалося незалежно від адсорбції водню. Однак, в ході синтезу і розкладання аміаку обидва цих газу спільно присутні в реакційній системі, тому питання про механізм їх взаємодії на каталізаторі дуже актуальне. [2]

Попередньо адсорбція азоту при  $390^{\circ}\text{C}$  збільшує хемосорбцію водню при  $120^{\circ}\text{C}$  на однопромотованому залізному каталізаторі, але зменшує її на не промотованому і двічі промотованих каталізаторах.

На двічі промотуваному залізному каталізаторі  $\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  швидкість хемосорбції азоту при  $250^{\circ}\text{C}$  помітно збільшується в присутності молекулярного водню і пропорційна кількості водню, адсорбованого на каталізаторі. Аналогічний промотуючий вплив має водень з каталізатором  $\text{Fe-K}_2\text{O}$ , але не  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ . Експериментально підтверджено, що швидкість хемосорбції азоту в присутності водню значно вище, ніж в його відсутність, хоча основна частина хемосорбірованого азоту знаходиться в дисоційованій формі.

Молекулярний водень легко хемосорбується на залізних каталізаторах нижче температури хемосорбції  $\text{N}_2$ . Очевидно, тут відбувається дисоціативна хемосорбція. Між  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2$  існує деяка взаємодія, хоча вона пов'язана, можливо, з утворенням  $\text{NH}_3$ .

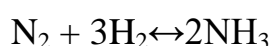
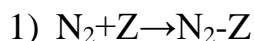
Найбільш істотними вказівками на існування взаємодії  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2$  на поверхні можуть бути наступні факти. Водень прискорює змішування ізотопів  $\text{N}_2$ . Кінетичні дані, а також ізотопний ефект в синтезі  $\text{NH}_3$  на двічі промотованому залізі показує, що  $\text{NH}$  - основна адсорбційна частка. Кількість хемосорбірованого азоту зростає зі збільшенням адсорбірованого водню.

В експериментах з бомбардуванням іонами аргону можна видалити з поверхні заліза частинки, адсорбовані як при розкладанні, так і при синтезі  $\text{NH}_3$ .

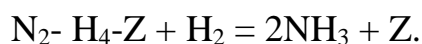
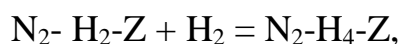
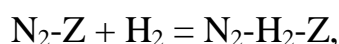
Так,  $\text{NH}$  - проміжна частка при розкладанні, оскільки температурна залежність для  $\text{NH}^+$  інша ніж для  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  і  $\text{N}^+$ . Поява іона  $\text{FeN}_2^+$  свідчить про хемосорбцію  $\text{N}_2$  з утворенням  $\text{FeN}_2$ . Очевидно, що  $\text{NH}_3$  утворюється з  $\text{FeN}_2$ . Поведінка  $\text{NH}_2^+$  і  $\text{NH}_3^+$  подібна, і, мабуть,  $\text{NH}_2^+$  -

частна іона  $\text{NH}_3^+$ . З відмінності в поведінці  $\text{NH}^+$  і  $\text{NH}_3^+$  следує, що  $\text{NH}^+$  утворюється з адсорбованої частки, можливо  $\text{NH}$ .

В області середніх покриттів б коли парціальний тиск  $\text{NH}_3$  не надто великий, лімітуючою стадією являється адсорбція азоту, а весь процес може бути представлений схемою:



Квазірівноважна стадія 2 є неелементарною. В дійсності вона складається з декількох стадій гідрування адсорбованого азоту, наприклад:



Однак це не важливо для виведення кінетичного рівняння, оскільки рівновага не залежить від механізму, по якому вона встановлюється. Реакція протікає при середніх заповненнях поверхні азотом і малих заповненнях воднем і проміжними продуктами гідрування. Тому справедливо рівняння:

$$r = \frac{\gamma\pi}{(e^{\gamma f} - 1) \sin m\pi} \frac{k_1^0 p_A k_2^0 p_B - k_{-1}^0 p_C k_{-2}^0 p_D}{(k_1^0 p_A - k_{-2}^0 p_D)^m (k_{-1}^0 p_C + k_2^0 p_B)^{1-m}}.$$

Оскільки  $p_A = p_{\text{N}_2}$ ,  $p_B = p_{\text{H}_2}^3$ ,  $p_C = 1$ ,  $p_D = p_{\text{NH}_3}^2$ , отримуємо:

$$r = \frac{\gamma\pi}{(e^{\gamma f} - 1) \sin m\pi} \frac{k_1^0 k_2^0 p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3 - k_{-1}^0 k_{-2}^0 p_{\text{NH}_3}^2}{(k_{-2}^0 p_{\text{NH}_3}^2)^m (k_2^0 p_{\text{H}_2}^3)^{1-m}}$$

Або

$$r = k_+ p_{\text{N}_2} \left( \frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^m - k_- \left( \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-m},$$

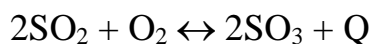
де  $k_+$  і  $k_-$  - константи. При рівновазі  $r=0$ , а в наслідок,  $k_+/k_- = K_p$ , де  $K_p$  константа рівноваги реакції  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ .

Вона не залежить від характеристик каталізатора, тому останнє рівняння містить лише дві константи:  $m$  і  $k_+$  або  $k_-$ , що ма бути визначено з експериментальних вимірів швидкості реакції. Для промотивованих залізних каталізаторів, що використовуюються в промисловості, зазвичай використовують значення  $m=0,5$ ,  $\alpha=0,5$  і  $\gamma=0$ .

Рівняння Темкіна Піжова підтверджено багатьма експериментами кінетики синтезу амміаку при тисках від 0,025 до 50 Мпа. При більш високих тисках потрібно внести поправку в рівняння, що враховує відхилення газів від ідеальності та вплив тиску на константу швидкості.

## 1.2 Гетерогенне каталітичне окислення двоокису сірки до сірчаного ангідриду

Окиснення двоокису сірки до сірчаного ангідриду протікає на поверхні зернин каталізатора за реакцією



Процес окиснення – простий, зворотний, гетерогенно-каталітичний, екзотермічний, протікає зі зменшенням об'єму.

Найбільший вихід сірчаного ангідриду спостерігається з газової суміші приблизно наступного оптимального складу: 7%  $\text{SO}_2$ , 11%  $\text{O}_2$ , 82%  $\text{N}_2$ .

Так як реакція окиснення двоокису сірки зворотна і утворення  $\text{SO}_3$  супроводжується виділенням теплоти, вихід сірчаного ангідриду (або ступінь перетворення двоокису сірки) з підвищенням температури зменшується. Практично при 400<sup>0</sup>С і нижче реакція окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  незворотна, тобто рівновага зсунута вправу сторону; при 1000<sup>0</sup>С сірчаний ангідрид майже повністю дисоціює на двоокис сірки і кисень. Отже, з точки зору повноти перетворення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , необхідно працювати при як можливо нижчій температурі. Однак температурний режим контактного



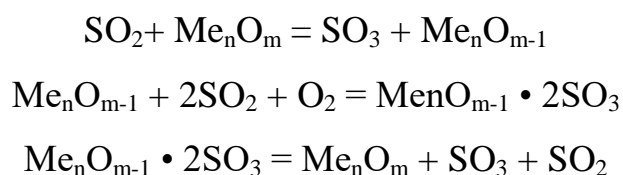
окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  визначається властивостями каталізатора, що використовується в промисловості.

На ванадієвому каталізаторі окиснення  $\text{SO}_2$  починає протікати з достатньою швидкістю лише при  $420\text{--}440^\circ\text{C}$  (температура запалювання). При температурі понад  $600^\circ\text{C}$  активність каталізатора починає падати. Таким чином, температурний інтервал контактного окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  обмежено означеними температурами. В цьому інтервалі зворотну екзотермічну реакцію необхідно проводити по лінії оптимальних температур (ЛОТ).

Спочатку вхідну суміш підігрівають до температури запалювання каталізатора. Після цього треба відводити теплоту, що виділяється в результаті реакції, знижуючи температуру реакційної маси від 600 до  $430^\circ\text{C}$ . Для здійснення такого режиму застосовуються поличні контактні апарати, що являють собою каскад адіабатичних реакторів витиснення з проміжним відводом теплоти.

### 1.2.1 Механізми каталітичного окиснення двоокису сірки

Теорію проміжних фазових перетворень розвивав Нейман в 1928-1935 рр. Було досліджено каталітичну активність великого числа окислів металів і їх сумішей. Отриманий матеріал Нейман намагався обробити і узагальнити з точки зору зазначеної теорії, запропонувавши таку загальну схему проміжних реакцій:



Підтвердження своєї точки зору Нейман знаходить в наявності нижньої температурної межі активності каталізаторів.

Для більшості оксидів, ступінь перетворення дуже різко падає при зниженні температури. Це падіння ступеня перетворення Нейман пов'язує з уповільненням останньої реакції, що відбувається в результаті наближення до умов рівноваги дисоціації відповідного проміжного сульфату.

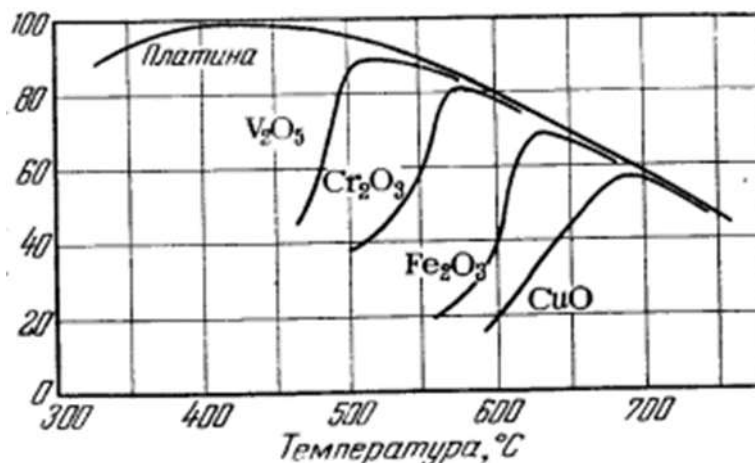
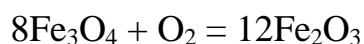
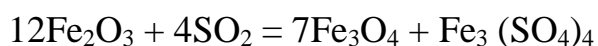


Рисунок 1.3 – Активність різних каталізаторів в механізмах окислення двоокису сірки (по Нейману)

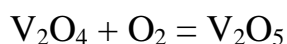
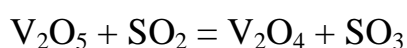
Припускається існування проміжного сульфату  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$ , а також завдяки приготуванню більш активних каталізаторів. На підставі цих результатів Нейман і Хейнтке прийшли до висновку, що саме сульфат  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$  є проміжним продуктом при каталітичному окисненні двоокису сірки на окисі заліза і запропонували наступну схему проміжних реакцій:



Інший каталізатор, що використовують при окисненні  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  є значно дешевий ванадійовий ангідрид  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Так як реакція окиснення  $\text{SO}_2$  відноситься до типу екзотермічні, температурний режим її проведення повинен наближатися до лінії оптимальних температур.

На вибір температурного режиму додатково накладаються два обмеження, пов'язані з властивостями каталізатора. Нижньою температурною межею є температура запалювання ванадієвих каталізаторів, яка становить у залежності від конкретного виду каталізатора і складу газу 400 - 440 °С; верхня температурна межа становить 600 - 650 °С і визначається тим, що вище цих температур відбувається перебудова структури каталізатора, і він втрачає свою активність.

Схема процесу може бути сформульована таким чином:



### 1.3 Штучні нейронні мережі, як інструмент знаходження констант швидкостей хімічної реакції

У цій роботі для оптимізації хіміко-технологічних процесів основним завданням є пошук констант швидкості реакції, що виникають у певному процесі.

Штучні нейронні мережі (ШНМ) - це комп'ютерні системи, що нагадують біологічні нейронні мережі, що складають мозок тварин. [5] [4] Сама нейронна мережа не має форму алгоритму, це сукупність багатьох різних алгоритмів машинного навчання, які працюють разом і обробляють складні експериментальні дані. Такі системи «вчаться» виконувати завдання, розглядаючи приклади, як правило, вони не запрограмовані за певними конкретними правилами. Наприклад, виконуючи розпізнавання зображень, вони можуть навчитися знаходити зображення, що містять котів, аналізуючи приклади зображень, які були вручну ідентифіковані як «кішка» або «без кота», та отримувати результати для ідентифікації котів на інших знімках. Мережа не використовує жодної попередньої інформації

про котів. Натомість вони самі формують ідентифікаційні характеристики з опрацьованого навчального матеріалу.

ШНМ ґрунтується на наборі з'єднаних одиниць або вузлів, які називаються штучними нейронами і частково є моделями нейронів біологічного мозку. Ці сполуки, як синапси в мозку живої істоти, можуть передавати сигнал від одного штучного нейрона до іншого. Штучний нейрон, який отримує сигнал, обробляючи його, посилає сигнал на додаткові штучні нейрони, пов'язані з ним.

У звичайних реалізаціях сигналу ШНМ під час зв'язку між штучними нейронами є дійсне число, а вихід кожної штучної нейронної системи представлений деякою нелінійною функцією суми її входів. Зв'язки між штучними нейронами називаються "ребрами". Нейрони і штучні ребра часто мають вагу, яка регулюється в процесі "тренування". Вага, у свою чергу, збільшує або зменшує силу сигналу при підключенні. Зазвичай штучні нейрони поєднуються шарами. Різні шари повинні виконувати різні перетворення на своїх входах. Сигнали можуть переходити від першого шару (вхідного шару) до останнього шару (вихідного шару).

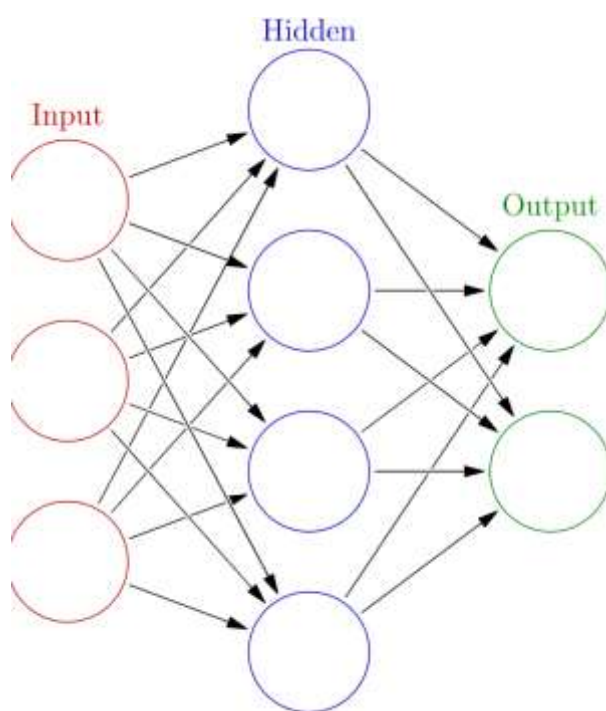


Рисунок 1.3 – Модель штучної нейронної мережі

Представлена штучна нейронна мережа являє собою систему взаємопов'язаних вузлів, що нагадує спрощення нейронів в мозку. Тут кожен кругової вузол - це штучний нейрон, а стрілка - це спрямоване з'єднання одного штучного нейрона з входом іншого.

Початкова мета підходу ШТМ полягала в тому, щоб вирішувати проблеми так само, як і людський мозок. Однак з часом увага перемикається на вирішення конкретних проблем, які впливають на відхилення від біологічної моделі. Штучні нейронні мережі можуть використовуватися в різних проектах, включаючи комп'ютерний зір, розпізнавання голосу, машинний переклад, фільтрацію соціальних мереж, ігрову механіку і медичну діагностику.

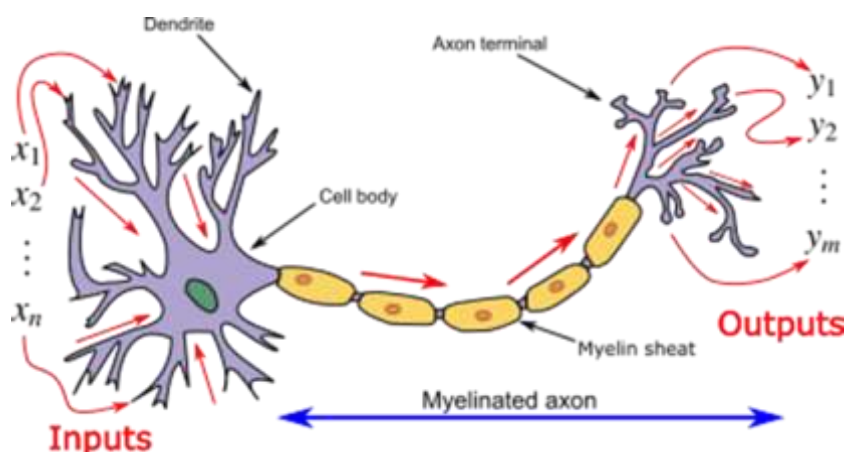


Рисунок 1.4 – Нейрон і аксон та потік сигналу від входів на дендрити до виходів на терміналах аксона

## 2 Об'єкти, методи та методики

### 2.1 Стислий опис програми

Для роботи програми необхідно задати вихідні дані, тобто показники концентрації реагентів на певних рівнях проміжках часу. Необхідно також вказати орієнтовну модель процесу, тобто хімічні реакції, вказати початкові концентрації реагентів, часовий інтервал та припустити діапазон, у якому можуть знаходитись константи швидкостей шуканих реакцій. Діапазон у якому знаходяться константи є припущенням користувача, так само необхідно вказати реакції зі стехіометричними коефіцієнтами. Тобто при використанні програми можна варіювати цими двома показниками для пошуку констант, з необхідною точністю. Використовуючи діапазони констант, програма генерує дані для «навчання» нейронних мереж для кожного з заданих часових інтервалів. Далі необхідні масиви експериментальних даних подаються у кожену нейронну мережу і генеруються шукані константи. Далі ввід інформації користувачем та розрахунок констант буде розглянутий детальніше.

У результаті виконання розрахунків нейронна мережа робить передбачення одного або більше значень констант швидкостей реакцій, та вказує відносну похибка між ними. На основі попередніх досліджень було визначено, що для адекватної математичної моделі похибка не перевищує 0.1 %, в розробленій моделі комп'ютерної програми користувач буде приймати рішення щодо адекватності отриманих даних. Після виводу констант, програма інформує про сходиність навчених нейронних мереж, що були використані для передбачення, тобто якщо користувачем були задані неадекватні дані, то програма покаже невелику сходиність.

На даний час, немає комп'ютерних програм, що містить в собі досить вузькоспеціалізовані функції для хіміків-технологів, розроблена програма виконує це завдання. Програма розроблена у вигляді додатку, що

передбачає встановлення її на будь-який ПК. На даний момент у рамках дисертації розроблена бета-версія програми, така версія, що може вже бути використана користувачем, але ще потребує деяких доробок та удосконалень для кінцевої (релізної) версії. Наступні удосконалення, ідеї розробки, інструкції з установки програми та сервіси, що необхідні для її встановлення, будуть розглянуті у наступних розділах.

## 2.2 Опис використаних технологій

В цьому розділі представлена модель архітектури програми та технології, що використовувалися для вирішення поставлених задач. Програмний продукт передбачає встановлення програми локально на персональний комп'ютер. (Рисунок 2.1).

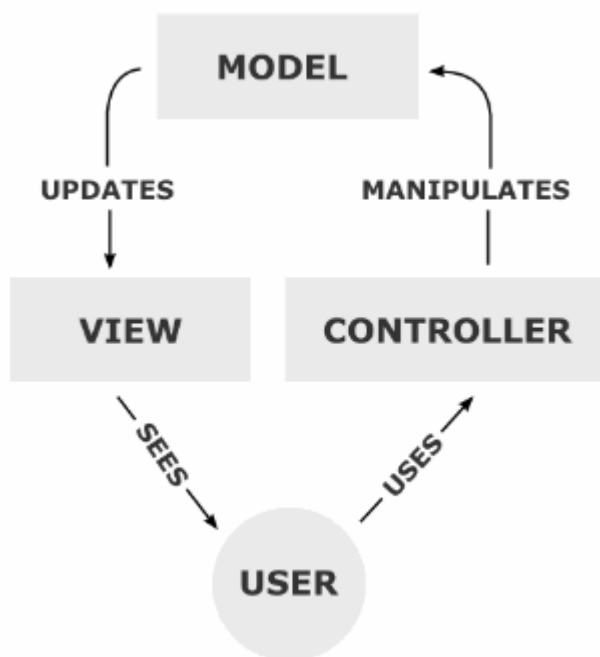


Рисунок 2.1 – Архітектура модель-вид-контроллер

Модель – вид – контроллер це схема поділу даних програми, призначена для користувача інтерфейсу і керуючої логіки, розділена на три окремих компоненти: модель, вид і контролер - таким чином, що модифікація кожного компонента може здійснюватися незалежно один від

одного.

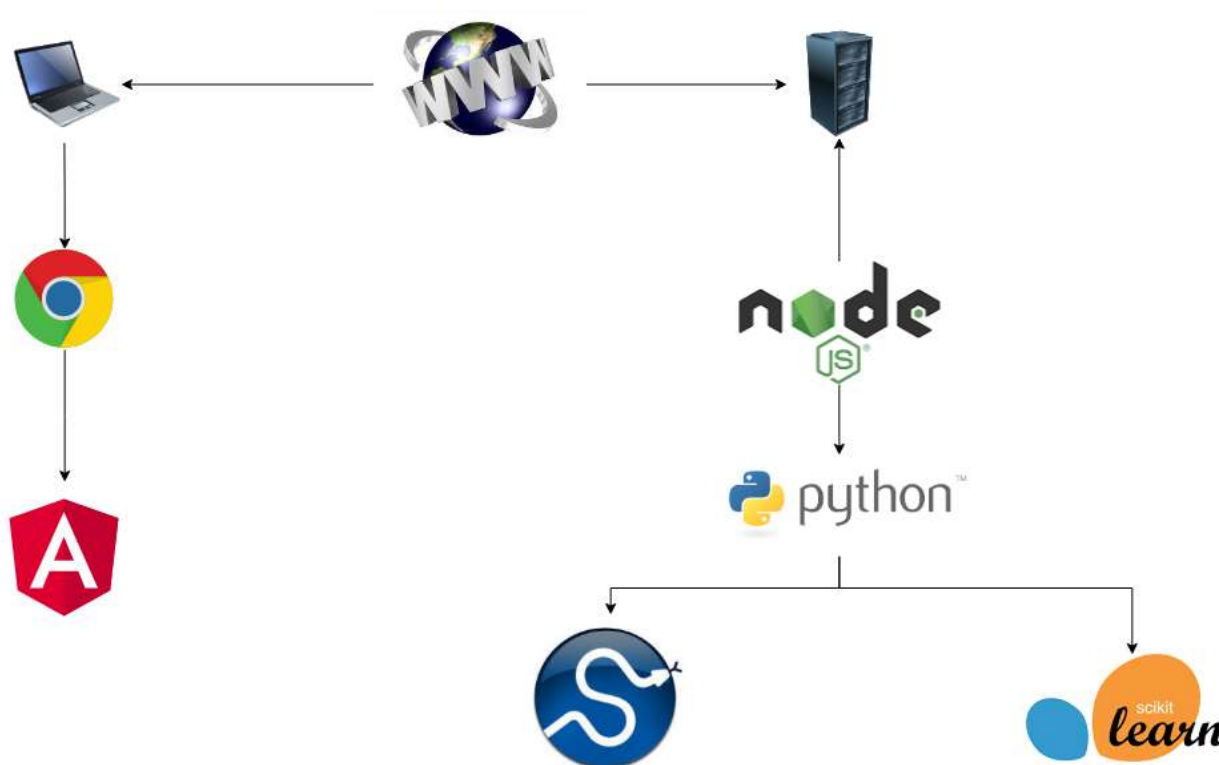


Рисунок 2.2 – Схема клієнт-серверної програми з використаними технологіями, бібліотеками та середовищем виконання коду на стороні клієнта – браузером Google Chrome.

Основною задачею розробки є завдання ров'язку систем диференційних рівнянь, які представляють залежність концентрацій реагентів від часу реакції із залученням нейронних мереж. В якості основної мови програмування були обрана мова Python, оскільки через особливості синтаксису ця мова є одною з найбільш поширених в математичних обчисленнях з залученням нейронних мереж.

Python – є мовою програмування, що займає одне з перших місць за використання у всьому світі, через такі особливості:

- Наявність доступних бібліотек для вирішення задач в області машинного навчання та Data Science (SciPy, Tensor Flow та інші)
- Потужні інструменти для веб - програмування (Flask, Django)



- Багатозадачність. Перевагою над такими мовами, як R або RHP, Python має досить великий вибір інструментів для вирішення проблем та завдань на даному етапі розвитку програмування [7]

Отже, зважаючи на особливості наукової задачі та переваги Python, саме ця мова програмування є найкращим варіантом для розробки програмного забезпечення.

### 2.3 Опис етапів роботи програми

У цьому розділі описується, як програма працює на кожному етапі. На малюнку 2.3 показана блок-схема програми та пронумеровані хід і етапи роботи. Послідовність кроків завершується короткою теоретичною інформацією і поясненнями, якщо необхідно зрозуміти роботу програми, додані зображення і програмний код, якщо дія виконується з використанням призначеного для користувача інтерфейсу програми.

Перелік пояснень до рисунку 2.3 :

- дії на стороні моделі відображаються зеленим, а на користувацькій частині програми - червоним кольором

- вхід і вихід блок-схеми позначаються овалом

- ромб характеризує рішення або функцію перемикача типу, що має один вхід і кілька різних виходів, але тільки один з них може бути активований після обчислення умов, визначених усередині цього символу.

У цей момент рішення приймає користувач

- прямокутник вказує на функцію обробки даних будь-якого типу.

- прямокутник з подвійними лініями вздовж малих сторін позначає наслідковий процес, який включає одну або більше операцій або програмних кроків, визначених в іншій точці схеми (в підпрограмі, модулі).

Наприклад, в програмуванні, виклику процедури або функції.

- паралелограм представляє етап введення користувачем

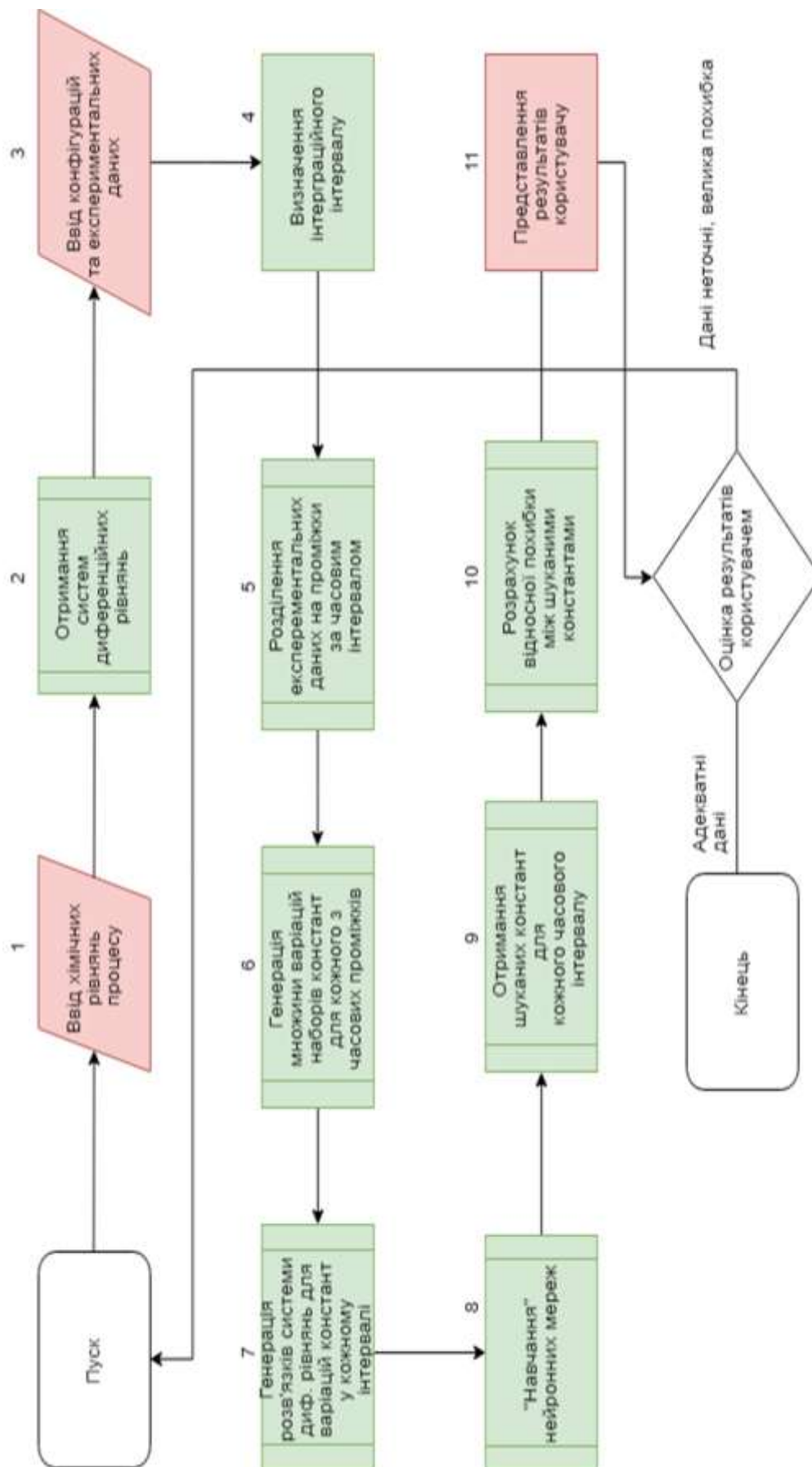


Рисунок 2.3 – Блок-схема роботи програмного продукту.

### 2.3.1 Ввід хімічних реакцій досліджуваного процесу

Як показано на рисунку 2.4, користувач повинен ввести схематичні хімічні рівняння на першому етапі. На даному етапі розробки перевірка відповідності введених рівнянь певним вимогам для правильного зчитування програмою не завершена, тому існують певні правила, які використовуються при введенні рівнянь:

- рівняння має включати «->» або «=», які відповідно представляють незворотні і оборотні реакції (у разі неправильного введення даних буде відображено повідомлення: «Введіть рівняння відповідно до моделі»)
- реальні назви реагентів повинні бути замінені великими літерами латинського алфавіту.

## Equations Form

type equations here:

Equation:

Delete Equation

Add Equation

Go to config & constants

Рисунок 2.4 – Форма для вводу хімічних рівнянь.

Якщо кілька реакцій беруть участь в цьому процесі, знадобиться кнопка «Add Equation» і «Delete Equation». На рисунку 2.5 представлено пояснення про те, як зробити це.

# Equations Form

type equations here:

Equation:	3A=2B	Delete Equation
Equation:	B+2C->D	Delete Equation
Equation:	D+A->C	Delete Equation
Add Equation		
Go to config & constants		

Рисунок 2.5 – Форма для вводу трьох хімічних рівнянь.

При натисненні кнопки «Go to config & constants» відкривається наступне поле для введення додаткових даних.

## 2.3.2 Отримання системи диференційних рівнянь

Окремий функціонал розроблено для переведення системи хімічних рівнянь до системи диференційних. Хімічні реакції перетворюють в систему кінетичних рівнянь за компонентами. Далі на Рисунку 2.6 приведено приклади системи диференційних рівнянь.

$$dC_C/dt = -2k_3C_B C_C^2 + k_4C_D C_A,$$

$$dC_A/dt = -3k_1C_A^3 + 3k_2C_B^2 - k_4C_D C_A,$$

$$dC_B/dt = 2k_1C_A^3 - 2k_2C_B^2 - k_3C_B C_C^2,$$

$$dC_D/dt = k_3C_B C_C^2 - k_4C_D C_A$$

Рисунок 2.6 – Диференціальні рівняння після перетворення даних з Рисунка 2.5

$$dC_B/dt = 2k_1C_A^3 - 2k_2C_B^2,$$

$$dC_A/dt = -3k_1C_A^3 + 3k_2C_B^2$$

Рисунок 2.7 – Диференціальні рівняння після перетворення даних з Рисунок 2.4

Далі приведено фрагмент коду сервісу написаний мовою програмування Python.

```

def _convertEquationToExpression(equation, concentrationsSigns, constantsAmount):
    functions = []

    functionName = f"equationFunc_{random.randint(1,101)}"
    functionString = _getFunctionString(
        equation, functionName, concentrationsSigns, constantsAmount)
    exec(functionString)

    return locals()[functionName]

def _getFunctionString(equationString, functionName,
    concentrationsSigns, constantsAmount):

    nstring = equationString.replace("***", "^")
    splitted = re.split("\\-|\\+|\\*|\\^|\\n", nstring)

    varKeys.append("k"+str(i + 1))
    varKeys = varKeys + concentrationsSigns
    finalSplitted = []
    for val in newSplitted:

        finalSplitted.append('args["' + val + '"]')
    else:
        finalSplitted.append(val)

    template = f"def {functionName}(args): return "

    for s in finalSplitted:
        template = template +
    return template

```

Рисунок 2.8 – Частина програмного коду сервісу для генерації диференційних кінетичних рівнянь сформованих з системи хімічних рівнянь

```
def convertEquations(equationDataArray, constantsAmount):

    equations
    = []

    reagentsList = []
    equationDataArray = []
    for s in agg: # собираем конечные уравнения
        equationData = {}
        k = "dC_{}/dt = ".format(s)
        k_html = '    <p>dC<sub>{}</sub>/dt = '.format(s)
        equationData['reagent'] = s
        i = -1
        flag = True
        for t in rea2:
            i += 1
            j = -1
            for u in t:

                l = "-"
            else:
                l = "+"
            if v[0] == "1":
                n = ""
            else:
                n = v[0]
            )
            k_html = k_html + '{}{}{}'.format(l if l == '-' else '',
n, equa_html[i])

            flag = False
        else:
            k = k + " {} {}*{}".format(
                l, "1" if n == "" else n, equa[i]
            )
            k_html = kn_html + ' {} {}{}'.format(l, n, equa_html[i])
        equationData['equation'] = k
        equationData['html'] = k_html
        equationDataArray.append(equationData)
    return equationDataArray
```

Рисунок 2.8 – Частина програмного коду сервісу для генерації диференційних кінетичних рівнянь сформованих з системи хімічних рівнянь (продовження)

```

index = [i for i,
item in
enumerate(varKeys)
if item in val]

        if len(index) != 0:
            finalSplitted.append('args["' + val + '"]')
        else:
            finalSplitted.append(val)
    template = f"def {functionName}(args): return "
    for s in finalSplitted:
        template = template + s
    return template
def convertEquations(equationDataArray, constantsAmount):
    """
    Parameters:
        equationDataArray (Array): objects each containig 'equation' - string for
        differential equation and 'reagentName'
    Returns:
        equationDataArray (Array): objects each containing equationDataArray data
        and 'function' - function to calculate concentration
        for reagent at a time
    """
    concentrationsSigns = []
    for equationData in equationDataArray:
        concentrationsSigns.append("C_{}".format(equationData['reagent']))
    for equationData in equationDataArray:
        secondEquationPart = equationData['equation'].split(" = ")[1]
        equationData['function'] = _convertEquationToExpression(
            secondEquationPart, concentrationsSigns, constantsAmount)
    return sorted(equationDataArray, key=lambda k: k['reagent'])

```

Рисунок 2.8 – Частина програмного коду сервісу для генерації диференційних кінетичних рівнянь сформованих з системи хімічних рівнянь (продовження)

#### 2.3.4 Ввід даних

На цьому етапі програми користувач повинен ввести такі дані:

1. концентрація реагентів на початку процесу
2. інтервал часу вказується в умовних одиницях

3. на скільки частин потрібно розділити часовий інтервал
4. зробити припущення про діапазони констант і крок пошуку для кожної

Також обов'язковим є введення експериментальних даних, а точніше, зміни концентрацій кожного з реагентів на рівних інтервалах часу.

Рисунки 2.9, 2.10 показують динамічну зміну кількості полів для констант і початкових концентрацій реагентів, отриманих раніше отриманою системою диференціальних рівнянь.

**Review differential equations**

$$dC_A/dt = -3k_1C_A^3 + 3k_2C_B^2,$$

$$dC_B/dt = 2k_1C_A^3 - 2k_2C_B^2$$

**Config**

**Fill in chemical speed constants**

**k<sub>1</sub>**

min  max  step

**k<sub>2</sub>**

min  max  step

**Fill in initial concentrations for each reagent**

A

B

**Fill in time interval data**

start  finish

parts to divide

Рисунок 2.9 – Форма конфігурації для рівнянь представлених на Рисунку 2.7.



## Review differential equations

$$dC_C/dt = -2k_3C_B C_C^2 + k_4C_D C_A,$$

$$dC_A/dt = -3k_1C_A^3 + 3k_2C_B^2 - k_4C_D C_A,$$

$$dC_D/dt = k_3C_B C_C^2 - k_4C_D C_A,$$

$$dC_B/dt = 2k_1C_A^3 - 2k_2C_B^2 - k_3C_B C_C^2$$

## Config

### Fill in chemical speed constants

$k_1$

min  max  step

$k_2$

min  max  step

$k_3$

min  max  step

$k_4$

min  max  step

### Fill in initial concentrations for each reagent

C   
A   
D   
B

### Fill in time interval data

start  finish   
parts to divide

Рисунок 2.10 – Форма конфігурації для рівнянь представлених на Рисунок 2.4

Приклад введення експериментальних даних наведено нижче:

[ [ 7.2, 0.1, 3.0, 4.0 ], [ 0.457, 0.7819, 0.580, 3.745 ], [ 1.328, 0.758, 0.132, 3.

393 ],... [ 0.157, 2.452, 0.547, 7.112 ]]

В наступних версіях програми ввід даних буде вдосконалено.

Цей формат введення даних включає передачу матриць (дані в квадратних дужках), в яких концентрації реагентів наведені в алфавітному порядку.

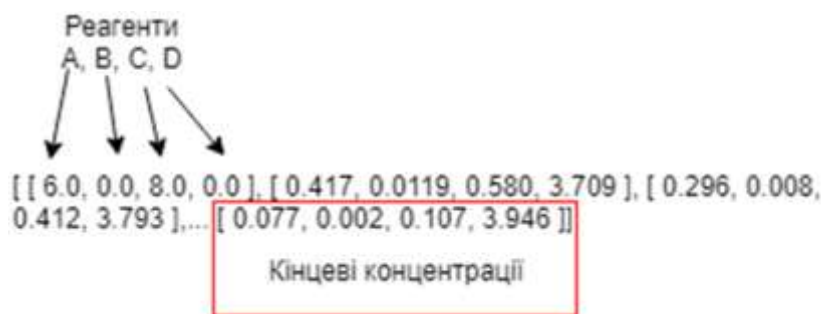


Рисунок 2.11 – Формат вводу даних концентрацій

Автоматична перевірка формату введення буде розроблена в майбутніх версіях програми, тоді як користувач повинен дотримуватися вищевказаних правил для правильної роботи програми.

Аналогічні правила діють під час введення інших даних:

- Діапазон константи повинен бути більшим, ніж її крок
- початкові концентрації не можуть бути негативними
- У часовому інтервалі поле finish повинно бути менше, ніж поле start

Після введення параметрів та експериментальних даних та натискають кнопку «Run system». Після цього сервер поверне частину програми, необхідну інформацію передає для розрахунку констант і розпочнеться розрахунок.

### 2.3.5 Визначення інтервалу інтеграції

Інтервал інтеграції - це число, яке показує кількість точок (тобто значень концентрації), обчислених за певний часовий інтервал (вказаний користувачем). Потім обчислене значення використовується для отримання даних для "вивчення" нейронної мережі. Іншими словами, коли користувач вводить  $X$  підмасивів у поле для введення експериментальних даних, інтервал інтеграції буде  $X$ .

### 2.3.6 Розділення експериментальних даних на проміжки за часовим інтервалом

Для того, щоб оцінити адекватність та обчислити похибку отриманих констант швидкості реакції, константи обчислюються протягом кількох часових інтервалів експериментальних даних. Наприклад, коли користувач вводить такі дані:

- 100 спостережень (підмережі)
- інтервал часу від 0 до 10 задається в умовних одиницях
- «parts to divide» - 4

програма розділить експериментальні дані на 4 частини, наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Приклад розділення експериментальних на проміжки

Інтервал експериментальних спостережень	Часовий проміжок
0-25	0-2.5
26-50	2.6-5
51-75	5.1-7.5
76-100	7.6-10

У цьому випадку будуть генеруватися дані для кожного з інтервалів, для отримання значень констант швидкості для кожного з них для оцінки відносної похибки між ними.

Нижче наведено програмний код, який виконує функцію поділу на інтервали.

```
def pend(y, tAxis, equationDataArray, constants):
    args = {}
    # assign k1,k2...kn to values from constants array
    for i in range(0, len(constants)):
        args["k" + str(i + 1)] = constants[i]
```

Приклад роботи з конкретними даними наведено у додатку А.

В результаті було отримано 4 рівні інтервали. Якщо необхідно розділити дані на довжину, з якою "parts to divide" не є кратними, програма проводить ділення так, щоб останній інтервал мав залишок.

### 2.3.7 Генерація множини варіацій наборів констант для кожного часового проміжку та розв'язків системи диф. рівнянь

У розділі описано кроки 6 та 7 блок-схеми на рисунку 2.1. Крок 6 формує набір констант відповідно до діапазонів констант, введених користувачем. Формуються криві концентрації, тобто рішення заданих диференціальних рівнянь. За наявності двох констант з проміжків 1 до 2 та 4 до 5 відповідно. Для них обраний крок 1, тоді програма генерує чотири набори констант: (1, 4), (1, 5), (2, 4), (2, 5).

```

def getCalculationsSetByVariants(equationData,
    constantsPopulation, integrationInterval, timeInterval,
    partsToDivide, initialConcentrations):
    timeIntervalDivisionStep = int(timeInterval[1] /
    partsToDivide)

    result = []

    for timeValue in range(timeInterval[0], timeInterval[1],
    timeIntervalDivisionStep):
        result.append({'timeInterval': [
            timeValue,

        # collect in object
        for i in range(0, len(splittedConcentrations))):
            obj = {"constantsSet": constantsSet,
                "concentrationLine":

```

Рисунок 2.12 – Фрагмент програмного коду, де реалізовано генерацію різних наборів констант

Для отримання константи треба вирішити задачу обчислення системи диференціальних рівнянь, яка відображає залежність концентрації реагенту від часу реакції. Оскільки нейронна мережа написана мовою програмування Python, пропонується метод розв'язання диференціальних рівнянь за допомогою Python.

Оскільки інструментів для вирішення систем диференціальних рівнянь в базовій версії Python немає, для вирішення задачі була обрана бібліотека SciPy. Цей набір інструментів застосовується для вирішення задач у галузі комп'ютерної математики, оптимізації. До неї входять додатки : NumPy, Matplotlib, IPython, SymPy, Panda [8]

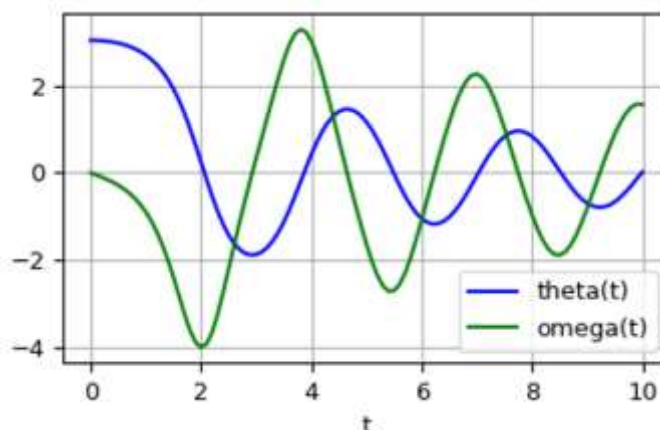


Рисунок 2.13 – Графічне зображення розв’язку систему диференціальних рівнянь

Далі йде частина коду програми, яка передає масив наборів констант швидкості рівняння та системи диференціальних рівнянь. Модуль заходить об'єкт, який містить інтервали концентрації, розбиті на часові інтервали.

```

initialConcentrationsValues
= []

    for equationData in equationDataArray:
        configVal =
        initialConcentrations[equationData['reagent']]
        initialConcentrationsValues.append(configVal)
        tAxis = np.linspace(
            timeInterval[0], timeInterval[1], integrationInterval)
        sol = odeint(
            pend,
            initialConcentrationsValues,
            tAxis,
            args=(equationDataArray, constants))
        return sol
def getCalculationsSetByVariants(equationData,
    constantsPopulation, integrationInterval, timeInterval,
    partsToDivide, initialConcentrations):
    timeIntervalDivisionStep = int(timeInterval[1] /
    partsToDivide)
    result = []
    for timeValue in range(timeInterval[0], timeInterval[1],
    timeIntervalDivisionStep):
        result.append({'timeInterval': [
            timeValue,
            timeValue + timeIntervalDivisionStep], "data": []})
        result.append({'timeInterval': [
            timeValue,
            timeValue + timeIntervalDivisionStep], "data": []})

    for equationData in equationDataArray:
        configVal = initialConcentrations[equationData['reagent']]
        initialConcentrationsValues.append(configVal)

```

Рисунок 2.14 – Частина програмного коду, що реалізує утворення кривих концентрації

```
def pend(y, tAxis,
equationDataArray,
constants):

    args = {}
    # assign k1,k2...kn to values from constants array
    for i in range(0, len(constants)):
        args["k" + str(i + 1)] = constants[i]
    for i in range(0, len(equationDataArray)):
        # assign C_A,C_B ... C_n to values from initial
        concentrations array
        concentrationSign =
"C_{}".format(equationDataArray[i]['reagent'])
        args[concentrationSign] = y[i]
        equationsValues = []
        for equationData in equationDataArray:
            # get function value and convert to <float>
            equationsValues.append(equationData['function'](args).item())
        return equationsValues
```

Рисунок 2.15 – Частина програмного коду, що реалізує поділ кривих концентрації

```
def
_getFunctionString(equationString,
functionName,
concentrationsSigns,constantsAmount):

    nstring = equationString.replace("**", "^")
    splitted = re.split("\\-|\\+|\\*|\\^|\\n", nstring)
    newSplitted = []
    for val in splitted:
        newSplitted.append(val.strip().replace("^",
        "**"))
```

Рисунок 2.16 – Частина програмного коду, що реалізує утворення кластеризацію кривих концентрації

Оцінюється точність результатів розв’язання системи рівнянь. Отримані криві порівнюються з кривими, отриманими в Mathcad.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = 3(-k_1 \cdot C_A^3 + k_2 \cdot C_B^2) \\ \frac{dC_B}{dt} = 2(k_1 \cdot C_A^3 - k_2 \cdot C_B^2) - k_3 \cdot C_B \cdot C_C^2 \\ \frac{dC_C}{dt} = -2 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C_C^2 \\ \frac{dC_D}{dt} = k_3 \cdot C_B \cdot C_C^2 \end{array} \right.$$

Рисунок 2.17 – Система диференціальних рівнянь, для зміни концентрацій реагентів в часі

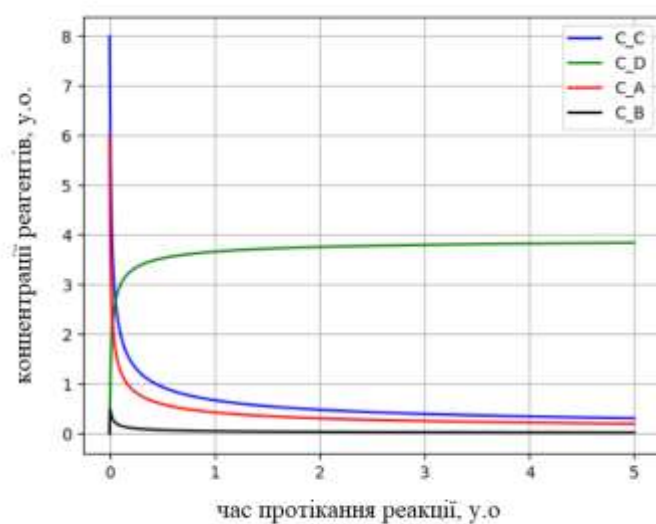


Рисунок 2.18 – Криві концентрацій, отримані бібліотекою SciPy.



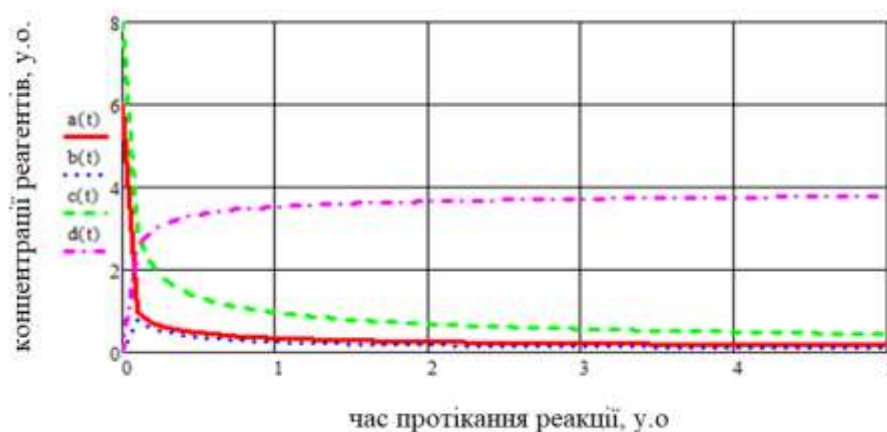


Рисунок 2.19 – Криві концентрацій, отримані в MathCad.

Порівнюючи Рисунки 2.18 і 2.19. спостерігаємо, що криві співпадають, отже, результат створеної програми є вірним.

### 2.3.8 «Навчання» нейронних мереж

Найбільш важливим кроком у цій програмі є стадія «тренування» або «навчання» нейронної мережі. Часовий інтервал, вибраний користувачем при введенні даних конфігурації, ділиться на кількість інтервалів, визначених користувачем. Після цього отримують набір концентрацій для набору констант швидкості для певного інтервалу часу. Ці дані становлять модель для «навчання» нейронних мереж. Як завдання нейронної мережі визначено ряд концентрацій, як рішення - набір констант. Кожен ряд концентрацій відповідає певному набору констант, який являє собою концепцію зміни концентрації реагенту, за умови, що хімічна реакція, яка представляє досліджуваний процес, має такі константи.

Таким чином, дані задачі та рішення є двовимірними; Як алгоритм машинного навчання був обраний Random Forest. Random Forest - це комплексний метод класифікації, регресії та інших завдань. Ще працює,

будуючи багато дерев рішень під час "навчання" та створюючи клас в режимі класифікації або регресії для окремих дерев. [10] [11]

Щоб презентувати основні принципи цього алгоритму, портібно розпочати з концепції дерева рішень. Основне завдання нейронної мережі - приймати рішення на основі введеної інформації. Розглянемо простий випадок, коли існує тільки один об'єкт з чітко видимими межами між класами (максимальне значення для класу менше, ніж мінімальне значення для іншого). Наприклад, коли необхідно відрізнити масу тіла слона від мухи, коли ми знаємо, що серед всіх даних немає жодного слона із масою тіла мухи. Отже, одного точного показника цього типу досить, щоб надати точну відповідь тим самим прогнозуючи правильний клас.

Нехай точки, що належать до одного класу, виділяються червоним кольором і у всіх випадках знаходяться вище синіх точок. Можна провести пряму лінію між ними і сказати, що ця лінія буде межею класів. Тому всі точки вище цього ступеня належатимуть одному класу, а все, що знаходиться під лінією, належатиме іншому.

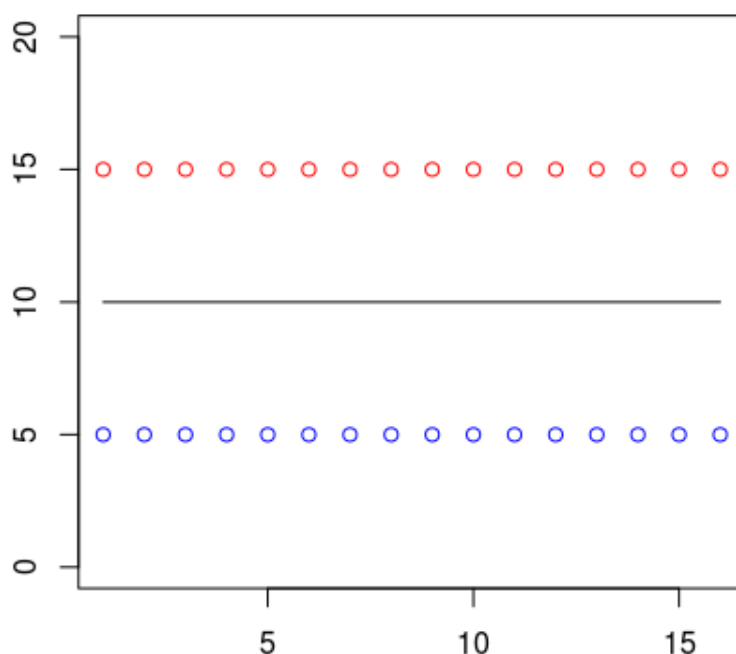


Рисунок 2.20 – Графічне зображення лінії поділу на класи

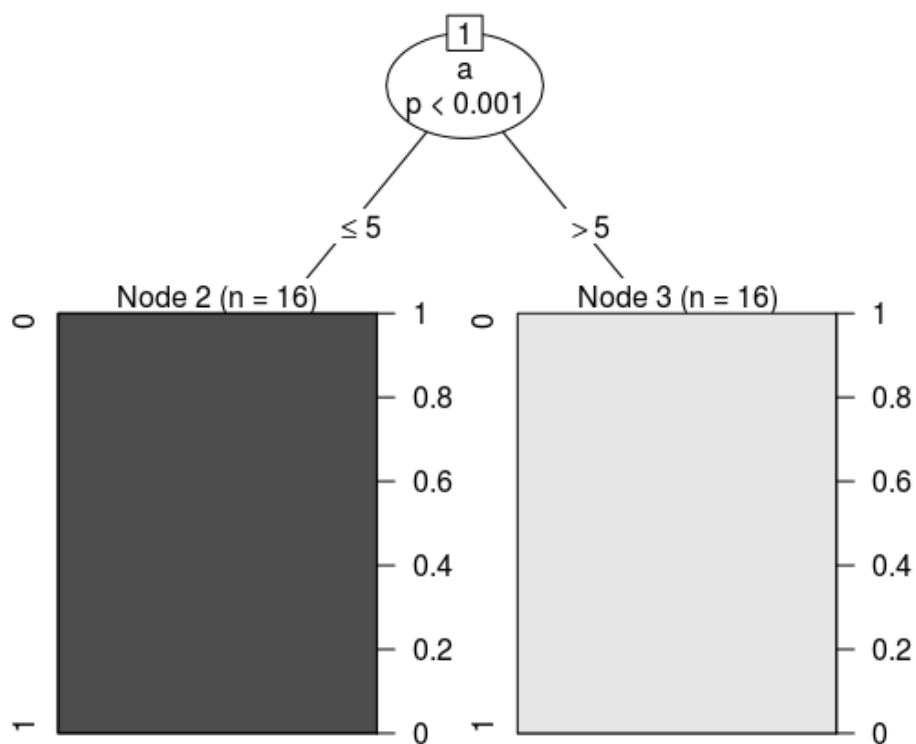


Рисунок 2.21 – Візуалізація дерева рішень для двох варіантів відповідей

На рисунку 2.22 представлено більш складні види дерев рішень.

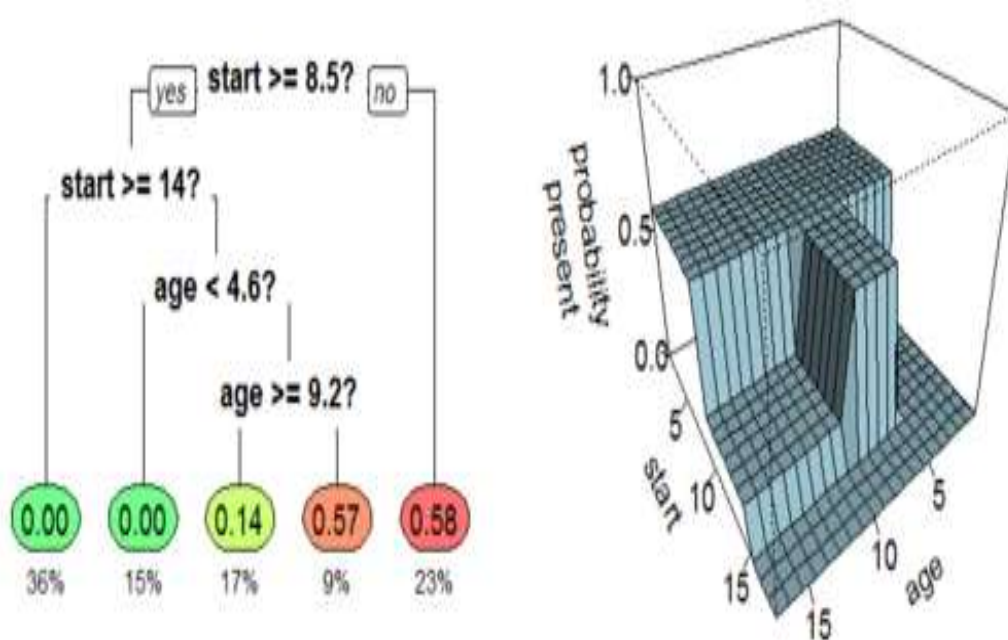


Рисунок 2.22 – Дерево рішень для оцінки імовірності виникнення хвороби, на основі віку і інших параметрів

Одне і те ж дерево представлено у двох формах. Ліва сторона показує ймовірність у відсотках. Право дерево - представлено як 3D-інтерпретація.

Найпоширеніший спосіб створення дерев комітетів наступний (має назву бегінг (англ. Bagging, як спрощення агрегації Bootstrap англійською мовою)):

- Довільна підвибірка генерується з наявністю повторень і розміром  $N$ , сформованим з навчальної вибірки. (Іншими словами, деякі значення будуть потрапляти туди кілька разів, і в середньому  $N \cdot (1-1/N)^N$ , а також значення  $N/e$  не вводиться). Іншими словами, значення, які не включені у вибірку, називають out-of-bag.
- Дерево рішень будується. Обираються кращі ознаки різними способами. У вихідному коді алгоритму використовується критерій, який також використовується в алгоритмі побудови решітки дерев. Для деяких реалізацій алгоритму замість цього використовується критерій зростання інформації. [7]
- Дерево будується доти, поки не будуть вичерпані всі вибірки, і отримане дерево більше не буде піддано процедурі прунінгу (англ. Pruning - відсічення гілок)

Класифікація об'єктів здійснюється шляхом голосування: кожне дерево самостійно посилається на класифікований об'єкт, і виграє клас (припущення), який отримав найбільше «голосів» від дерев.

Оптимальна кількість дерев вибирається з метою мінімізації похибки класифікатора в тестовій вибірці.

У програмному коді наведеному нижче на рис. 2.23 було використано саме наведений вище алгоритм Random decision forests. У представлений частині коду загальна «навчальна» була поділена на тренувальну та вибірку для перевірки, тобто після проведення «навчання» мережі отримують ряди

концентрацій з валідаційної та порівняти їх з початковими даними. Тобто отримують уявлення, на скільки добре нейронна мережа була «навчена». В цьому ж фрагменті записуються певні дані щодо загальної точності та точності за конкретними константами з вибірки.

У наведеному нижче коді програми на рис. 2.23 був використаний алгоритм Random decision forests. У пчастині коду загальне "навчання" було поділено на навчання та вибірку для перевірки, тобто, що після "тренінгу" мережа отримує певну кількість валідаційних концентрацій і порівнює їх з вихідними даними. Іншими словами, вони мають уявлення про те, як "сформувалася" нейронна мережа. У цьому ж фрагменті зазначаються деякі дані щодо загальної точності та точності констант з вибірки.

```

varKeys
= []

    for i in range(0, constantsAmount):
        varKeys.append("k"+str(i + 1))
    varKeys = varKeys + concentrationsSigns
    finalSplitted = []
    for val in newSplitted:
        index = [i for i, item in enumerate(varKeys) if item in val]
        if len(index) != 0:
            finalSplitted.append('args["' + val + '"]')
        else:
            finalSplitted.append(val)
    template = f"def {functionName}(args): return "
    for s in finalSplitted:
        template = template + s
    return template
def convertEquations(equationDataArray, constantsAmount):
    """
    Parameters:
        equationDataArray (Array): objects each containig 'equation' - string for
        differential equation and 'reagentName'
    Returns:
        equationDataArray (Array): objects each containing equationDataArray data and
        'function' - function to calculate concentration
                                     for reagent at a time
    """
    concentrationsSigns = []
    for equationData in equationDataArray:
        concentrationsSigns.append("C_{}".format(equationData['reagent']))

```

---

Рисунок 2.23 – Частина коду програми, в якій реалізується «навчання» нейронних мереж та запис деталей щодо результатів «тренування»

Проаналізуємо приклад результатів роботи.

```
see machine learning insights
neural network for 0 5 time interval:
accuracy per value:
[0.99986011 0.9173464 0.99840601]
accuracy avarage:
0.9718708397539499
neural network for 5 10 time interval:
accuracy per value:
[0.99986543 0.92325449 0.99794242]
accuracy avarage:
0.9736874475731407
```

З результату робимо висновок, що були «навчені» дві нейронні мережі на проміжках [0:5] та [5:10] з точністю [0.99986011 0.9173464 0.99840601] для всіх констант, загальна точність складає 0,97.

### 2.3.9 Отримання шуканих констант

На завершальній фазі використовуються вже «навчена» нейронна мережа, експериментальні дані також діляться на фрагменти, і сформується завершальний модуль програми - для знаходження констант.

```
for equationData in equationDataArray:
    secondEquationPart = equationData['equation'].split(" = ")[1]
    equationData['function'] = _convertEquationToExpression(
        secondEquationPart, concentrationsSigns, constantsAmount)

return sorted(equationDataArray, key=lambda k: k['reagent'])
```

Рисунок 2.24 – Функція, що показує результати на основі мережі та початкових даних.

Виходячи з отриманих даних, робимо висновок, що дві нейронні мережі пройшли "навчання" та отримано три константи швидкості реакції. Можна також зробити висновок, що похибка між константами досить мала, тому значення є дійсними.

#### 2.3.10 Розрахунок відносної похибки у результатах

Для оцінки достовірності результатів застосовувався підхід, який полягає у поділі отриманих та експериментальних даних на часові інтервали. Отримані інтервали дають можливість порівнювати дані між собою, оскільки константи швидкості реакцій постійні під час процесу, тому отримані дані повинні збігатися.

Розроблена мережа обчислює похибки для кожної константи відносно середнього значення в матриці констант, обчислених для кожного періоду.

Наведений програмний код, для розрахунку відносної похибки:

```
def getVariants(constants):  
  
    def recursiveFunc(index, arr):
```

```

        # iterate across all values in range between min and max with a
step

        for constantValue in numpy.arange(constants[index]['min'],
constants[index]['max']+1, constants[index]['step']):

            # convert to <int>

            arr.append(constantValue.item())

        # this is a last constant object in config

        if(index+1 >= constantsLength):

            result.append(arr.copy())

            arr.pop()

        # there is more constant objects in config

        else:

            arr.pop()

```

### 2.3.11 Представлення результатів розрахунків

Останній крок програми, який надає користувачеві короткий звіт про роботу мережі, а саме:

Вказано для кожної нейронної мережі:

- Період, за який вона пройшла навчання (1)
- Точність для кожної константи (2)
- Точність середня (3)
- Значення констант (4)
- Відносна похибка (5)
- Час виконання роботи (6)



see machine learning insights

neural network for 0 5 time interval: (1)

accuracy per value:

[0.99986011 0.9173464 0.99840601] (2)

accuracy avarage: (3)

0.9718708397539499

neural network for 5 10 time interval: (1)

accuracy per value:

[0.99986543 0.92325449 0.99794242] (2)

accuracy avarage

0.9736874475731407 (3)

neural network predictions:

[[[3.0, 36.1, 110.4]], [[3.0, 36.24, 110.25]]] (4)

relative error per answer in percent

[[0.0, 0.194, 0.068], [0.0, 0.194, 0.068]] (5)

Time of execution: 19.5 seconds (6)

### 3. Дослідження параметрів хіміко-технологічних схем у студії машинного навчання Azure

Azure - це студія машинного навчання, що дозволяє створити свій експеримент, перетягуючи заздалегідь запрограмовані модулі за допомогою методів прогнозування моделювання. [8,9]

За допомогою інтерактивної візуальної робочої області ви можете перетягувати необхідні дані та модулі в інтерактивну зону. Поєднуючи їх, можна оформлюється експеримент, який можна виконати в студії машинного навчання. На початку створюється та навчається модель, потім користувач оцінює та тестує її.

Експеримент можна повторювати декілька разів у різних конфігураціях, доки не буде досягнуто бажаний результат. Коли шаблон буде готовий, його можна опублікувати як веб-сервіс. Це дозволить іншим користувачам користуватися моделлю та отримувати результати.

Вхідні дані потрібні для навчання мережі. Студія машинного навчання включає кілька прикладів наборів даних. Ви також можете імпортувати дані з власних джерел. Ми будемо використовувати дані, отримані кафедральною програмою.

#### 3.1 Отримання даних

Перенесемо в експеримент цей набір даних:

1. Меню знаходиться зліва області експерименту, де потрібно обрати Datasets, зліва у нижньому лівому куті обрати + NEW і завантажити набір даних, за допомогою опції From local file. Завантажуємо заздалегідь підготовлений файл даних.

2. Створюється експеримент, за допомогою пункту меню «Experiments» та натиснувши + NEW знизу вікна студії машинного навчання, виберіть «Experiment», після чого «Blank Experiment».

3. Експеримент отримає ім'я за замовчуванням, яке відображається зверху полотна. Натиснувши на текст можна змінити його на будь-яку назву, наприклад, "NH<sub>3</sub>".

4. Щоб переглянути попередньо завантажені дані на полотні експерименту, відкрийте пункт меню Saved Dataset у лівій частині експерименту та підпункт My Dataset. Перенесіть дані (NH<sub>3</sub>.csv) на полотно експерименту, перетягнувши їх.

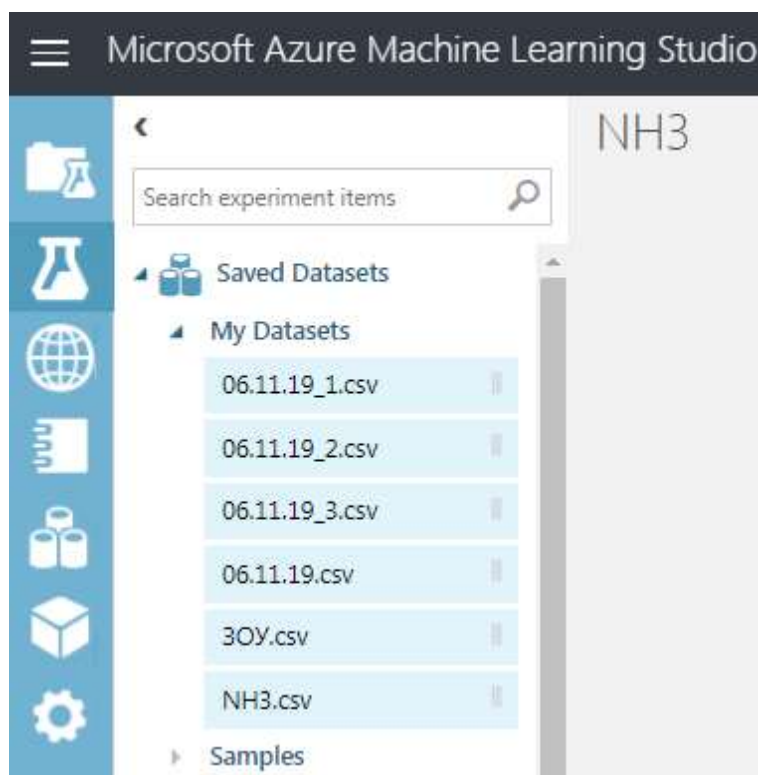


Рисунок 3.1 - Набір даних і переносять на полотно експерименту

Щоб побачити, як виглядають дані, натисніть на порт і виберіть Visualize.

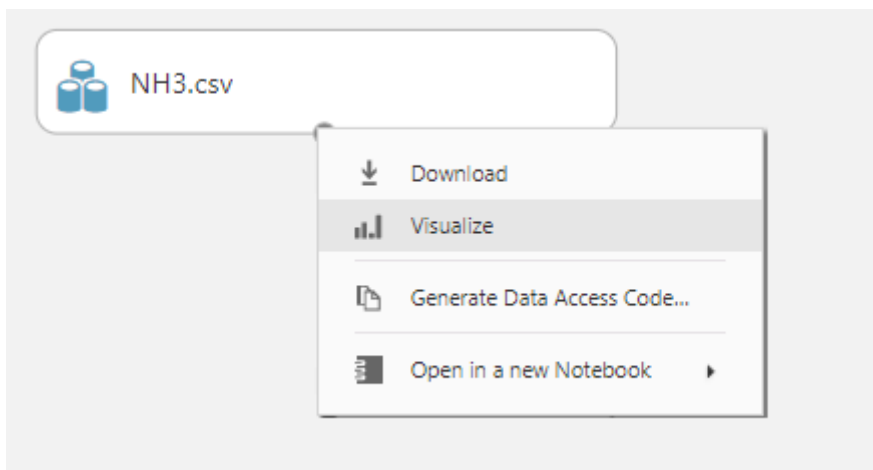


Рисунок 3.2 - Оберіть вихідний порт і натисніть Visualize

Цей набір містить параметри, які впливають на хімічний та технологічний процеси в залежності від різних параметрів.

### 3.2 Підготовка даних

Перед аналізом зазвичай необхідна попередня обробка даних. Наприклад, деякі рядки не мають значення для певних стовпців. Щоб модель правильно проаналізувала дані, ці відсутні дані повинні бути замінені на дійсні числа. У нашому випадку всі значення заповнені.

### 3.3 Визначення ознак

Ознаки у машинному навчанні - це індивідуальні вимірювані властивості предметів. У певному наборі даних кожен стовпець представляє параметри, що мають вплив на хімічний процес, а кожен рядок – шукане значення.

Щоб знайти відповідний набір функцій для створення моделі, вам потрібно зрозуміти проблему та провести експерименти. Певні властивості підходять для прогнозування мети, інші - ні. Більше того, певні властивості

дублюються, і їх можна видалити. Наприклад, аналіз деяких значень щодо інших настільки малий, що ми можемо не брати їх до уваги майже не впливаючи на результат прогнозу.

Створюємо модель, яка в нашому прикладі використовує підмножину властивостей. До моделі можна повернутися на наступних стадіях та обирати різні властивості, повторити експеримент та оцінити результати.

1. модуль Select Columns in Dataset необхідно перенести на полотно експерименту (Вибір стовпців в наборі даних). Порт модуля потрібно підключити до NH3.csv до входу модуля з назвою Select Columns in Dataset (Вибір стовпців в наборі даних).

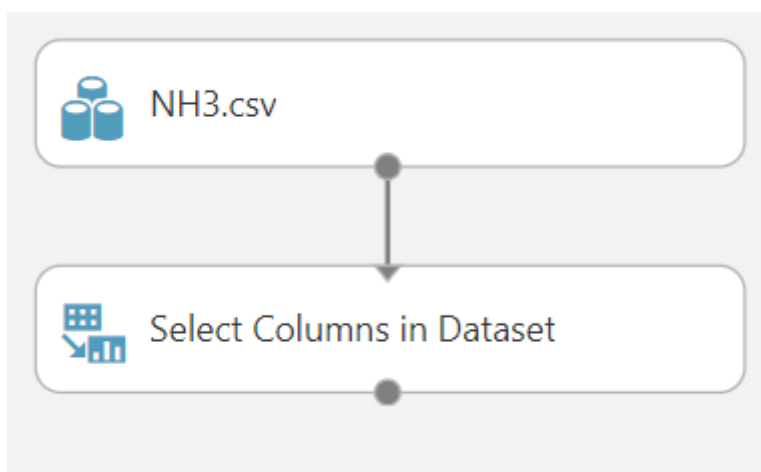


Рисунок 3.4 - Модуль "Вибір стовпців в наборі даних" необхідно з'єднати з модулем " NH3.csv "

2. На модулі вводять: "Вибір ознак для прогнозування".
3. Launch column selector натискається в області Властивості .
4. Натискають With rules (З правилами).
5. Натискають кнопку No columns у розділі Begin With (Початковий стан) . Обирають Include (Включити) і column names (Імена стовпців) у рядку фільтра, після чого обирають створений список стовпців. Надалі, модуль не буде пропускати стовпці, крім зазначених.

## 6. Обирається клавіша ОК.

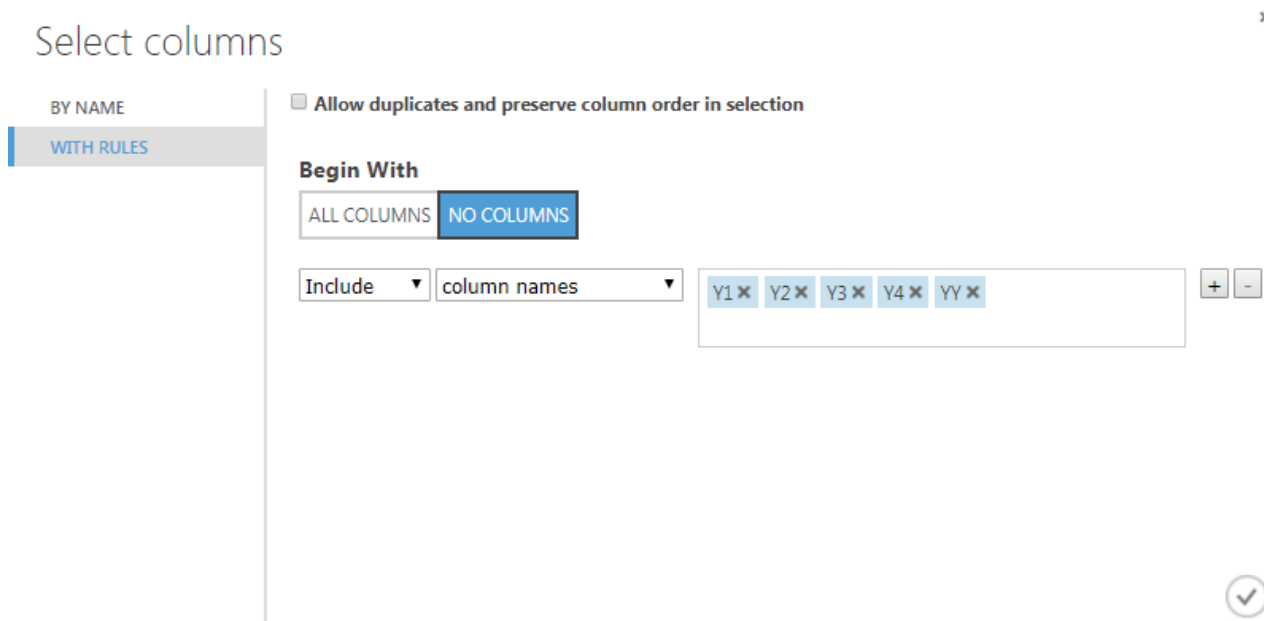


Рисунок 3.5 - Обирають стовпці для включення в прогноз

Як результат буде отримано відфільтрований набір даних, який включає лише властивості, які потрібно передати на наступний крок алгоритму навчання. Пізніше можна буде обрати інший набір функцій.

### 3.4 Вибір і застосування алгоритму навчання

Наступним кроком процесу побудови прогнозової моделі є навчання та тестування. Спочатку використовують дані для вивчення моделі, потім тестують її, щоб перевірити, чи якісно вона може передбачити ступінь продукції.

Існує два типи алгоритмів керованого машинного навчання: класифікація та регресія. Для створення прогнозу заданого набору категорій, таких як колір, використовується класифікація. Для прогнозування числа використовується регресія.

Для передбачення значення, яке є числом, необхідно використовувати регресійну модель. Лінійної регресійної моделі буде достатньо.

Для вивчення моделі їй передається набір даних, що включає ступінь продукції. Модель сканує ці дані та шукає залежність між властивістю синтезу та ступенем його продукції. Потім модель тестується, тобто їй надають набір властивостей і перевіряють, чи точно модель передбачає ступінь продукції, яку ми знаємо.

Набір даних розділяється на 2, які окремо використовуються для навчання і тестування.

1. Обирається модуль Split Data та поміщається в зону експерименту, а потім підключається до останнього з модулів Select Columns in Dataset.

2. Натискається модуль Split Data. В меню " Properties " справа від полотна обирається Fraction of rows in the first output dataset і встановлюється на 0,75. Тобто, буде використовуватись 75% даних для навчання моделі та решту 25% зберігаються для тестування (наступного разу можна використовувати інші значення).

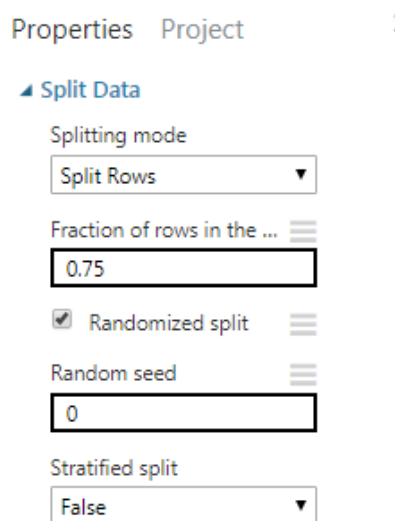


Рисунок 3.6 - Встановлюється значення 0,75 для частки розбиття в модулі "Розбиття даних"

3. Треба почати експеримент. Після завершення експерименту Select Columns in Dataset і Split Data будуть передавати значення стовпців наступним модулям, які будуть додані пізніше.

4. Щоб вибрати алгоритм навчання, розгортається категорія Машинне навчання зліва в зоні експерименту, а потім розгортається Initialize Model. З'являється декілька категорій модулів, що будуть використовуватись для ініціалізації навчання. Обирається модуль Linear Regression з категорії «Regression» та переноситься його на полотно.
5. Модельний модуль переноситься на полотно експерименту. Підключається вихід модуля Linear Regression до лівого входу модуля Train Model, а потім підключається до виходу модуля Split Data до правого входу модуля Train Model.

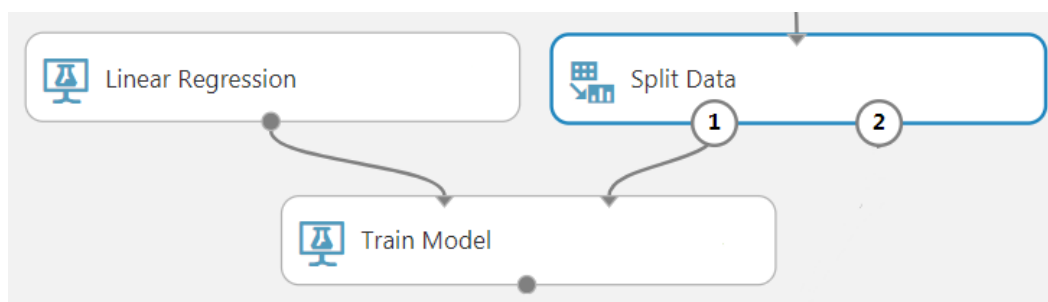


Рисунок 3.7 - Підключення модуля "Навчання моделі" до модулів "Лінійна регресія" та "Розбиття даних"

6 Виберається модуль "Train Model ", натискається " Launch column selector " на панелі " Properties ", а потім обирається стовпчик того з значення, яке передбачить наша модель.

Щоб обрати стовпчик YY його треба обрати з списку Available columns та додати до списку Selected columns.

7. Запускається експеримент.

Зараз є навчена модель регресії, яка може використовуватись для оцінки інших даних.

### 3.5 Прогнозування значень з використанням навченої моделі



Після того як модель була навчена, використовуючи 75 відсотків даних, її можна використовувати для оцінки інших 25 відсотків даних, щоб зробити висновок, чи правильно вона працює.

1. Модуль Score Model переносять в зону експерименту. З'єднується вихід модуля Train Model з лівим входом модуля Score Model. Підключається права частина модуля Split Data до правого порту модуля Score Model.

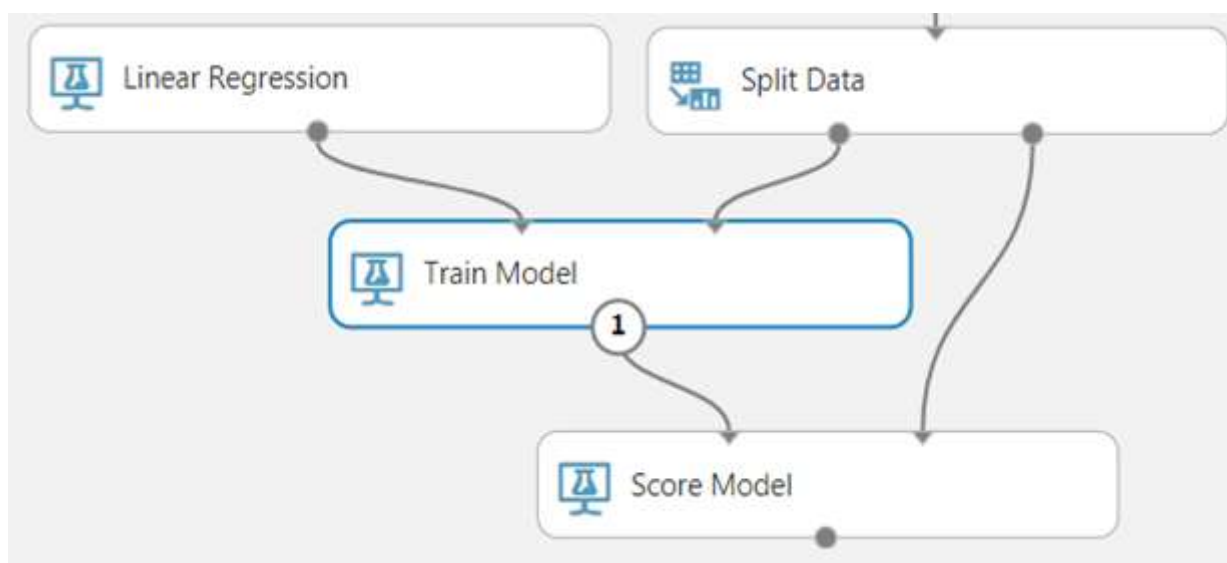


Рисунок 3.9 - Підключення модуля "Оцінка моделі" до модулів "Навчання моделі" і "Розбиття даних"

2. Запускається експеримент і перевіряються вихідні дані модуля Score Model . Для перевірки необхідно натиснути вихідний порт модуля Score Model та обрати Visualize. На порту візуалізації даних мають бути показані зпрогнозовані значення ступеня продувки та відомізначення даних, використовуючи які можна зробити перевірку.
3. Можна виконати перевірку якості результатів. Виберається модуль Evaluate Model і переноситься в зону експерименту, а потім з'єднується вихід модуля Score Model з лівим входом модуля Evaluate Model.
4. Запускається експеримент.

Для перевірки вихідних даних модуля аналізу моделі, обирається порт виводу і обирається Visualize.

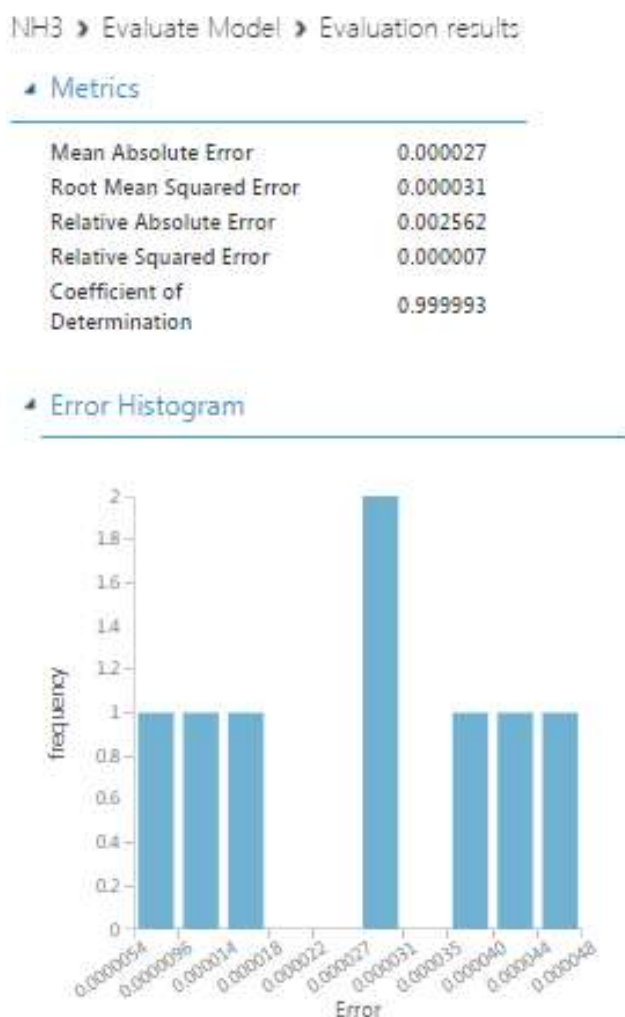


Рисунок 3.11 - Оцінка результатів експерименту

Наступна статистика сформована для даної моделі: середнє арифметичне відхилення , середньоквадратичне відхилення , відносне арифметичне відхилення , відносне середньоквадратичне відхилення , коефіцієнт змішаної кореляції (або  $r$  в квадраті) .

Значення кожної з похибок має бути мінімальним. Мінімальне значення характеризує те, що прогноз відповідає практичним значенням. Коефіцієнт змішаної кореляції має бути максимально близьким до 1.

### 3.6 Підсумковий вид експерименту

Остаточна схема експерименту має виглядати наступним чином:

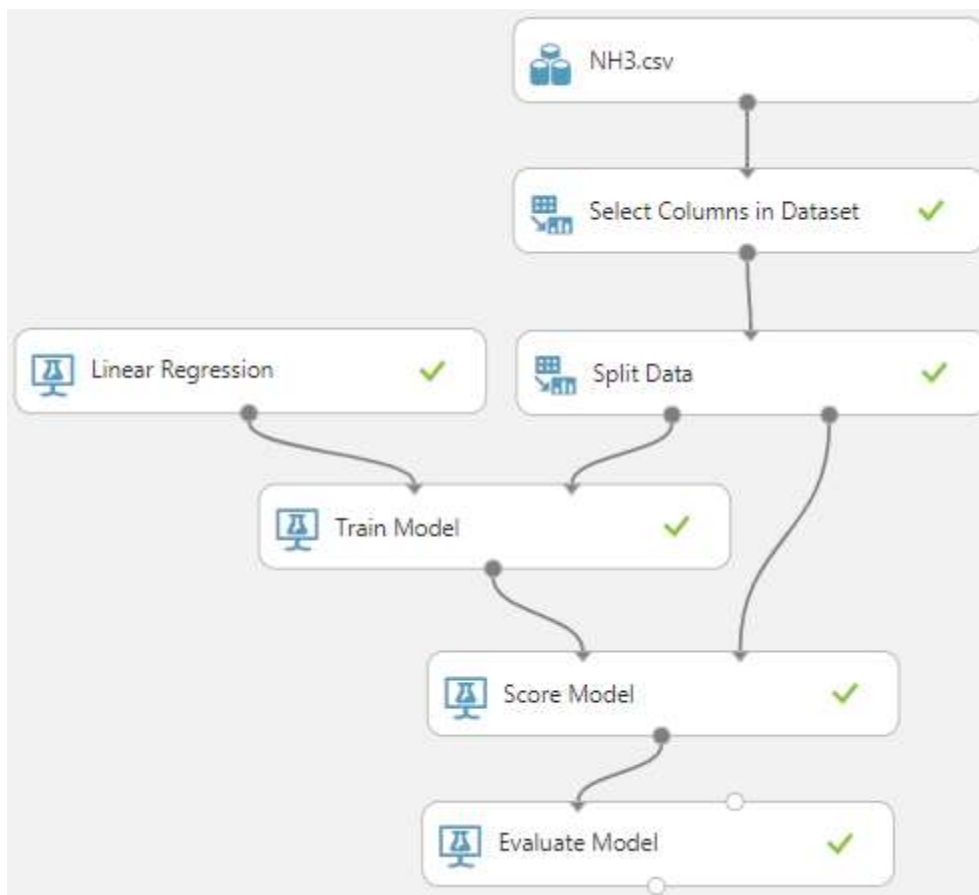
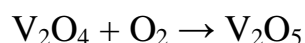
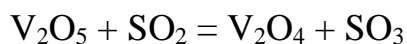


Рисунок 3.12 - Підсумковий вид експерименту

## 4 Результати експерименту

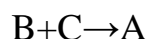
### 4.1 Визначення константи швидкості реакції окислення SO<sub>2</sub> на ванадієвому каталізаторі

В ході роботи досліджено запропонований механізм:



Переведемо назви речовин у символічні значення для подальшого введення в програму: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – A, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – B, O<sub>2</sub> – C, SO<sub>2</sub> – D, SO<sub>3</sub> – E

Рівняння реакції має вигляд:



Параметри процесу наведені в таблиці 4.1 :

Таблиця 4.1– Параметри досліджуваного процесу

	Ступінь перетв, Хк	Температура, К	Тиск, Р, атм	Конц. SO <sub>2</sub> , об. част.	Конц. O <sub>2</sub> , об. част.	Конц. SO <sub>3</sub> , об. част.	Конц. N <sub>2</sub> , об. част.
1	0.75	713	1	0.07	0.1	0	0.83
2	0.92	726	1	0.07	0.1	0	0.83

### Equations Form

Type equations here:

Equation:

Delete equation

Equation:

Delete equation

Add equation

Go to config & equations

Рисунок 4.1 – Система хімічних рівнянь введена в програму

Отримані диференційні рівняння:

$$dC_A/dt = -k_1 C_A C_D + k_2 C_B C_E + k_3 C_B C_C$$

$$dC_D/dt = -k_1 C_A C_D + k_2 C_B C_E$$

$$dC_B/dt = k_1 C_A C_D - k_2 C_B C_E - k_3 C_B C_C$$

$$dC_E/dt = k_1 C_A C_D - k_2 C_B C_E$$

$$dC_C/dt = -k_3 C_B C_C$$

Експериментальні данні, введені в програму наведені в додатку 2.

Результат роботи програми виглядає наступним чином:

Для першого випадку:

see machine learning insights  
 neural network for 0 5 time interval:  
 accuracy per value:  
 [0.99986011 0.9173464 0.99840601]  
 accuracy avarage:  
 0.9718708397539499  
 neural network for 5 10 time interval:  
 accuracy per value:  
 [0.99986543 0.92325449 0.99794242]  
 accuracy avarage:  
 0.9736874475731407  
 neutral network predictions:  
 [[[4.978, 0.201, 9.956]], [[4.978, 0.239, 9.964]]]  
 relative error per answer in percent  
 [[0.0, 0.194, 0.068], [0.0, 0.194, 0.068]]  
 Time of execution: 19.5 seconds

Для другого випадку:

see machine learning insights  
 neural network for 0 5 time interval:  
 accuracy per value:  
 [0.9989702 0.9184564 0.9894601]  
 accuracy avarage:  
 0.9909981  
 neural network for 5 10 time interval:  
 accuracy per value:  
 [0.998756 0.92336449 0.9978383]  
 accuracy avarage:  
 0.9733195967  
 neutral network predictions:  
 [[[8.113, 0.123, 10.865]], [[8.113, 0.134, 10.855]]]  
 relative error per answer in percent

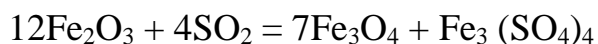
[[0.0, 0.194, 0.068], [0.0, 0.194, 0.068]]

Time of execution: 20.2 seconds

Можемо зробити висновок, про прийнятність похибки (<0.2%) і тому результат можна вважати правдивим.

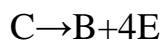
#### 4.2 Визначення константи швидкості реакції окислення SO<sub>2</sub> на залізному каталізаторі

В ході роботи досліджено запропонований механізм:



Переведемо назви речовин у символічні значення для подальшого введення в програму: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – A, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – B, Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> – C, SO<sub>2</sub> – D, SO<sub>3</sub> – E, O<sub>2</sub> – F

Рівняння реакції має вигляд:



Параметри процесу наведені в таблиці 4.2 :

Таблиця 4.2 – Параметри досліджуваного процесу

	Ступінь перетв, Хк	Температура, К	Тиск, Р, атм	Конц. SO <sub>2</sub> , об. част.	Конц. O <sub>2</sub> , об. част.	Конц. SO <sub>3</sub> , об. част.	Конц. N <sub>2</sub> , об. част.
1	0.7	903	1	0.07	0.1	0	0.83
2	0.68	923	1	0.07	0.1	0	0.83

**Equations Form**

Type equations here:

Equation:	12A+4D=7B+C	Delete equation
Equation:	C=B+4E	Delete equation
Equation:	8B+2F->12A	Delete equation

Add equation

Go to config & equations

Рисунок 4.2 – Система хімічних рівнянь введена в програму

Отримані диференціальні рівняння:

$$dC_A/dt = -k_1C_AC_D + k_2C_BC_C + k_5C_BC_F$$

$$dC_D/dt = -k_1C_AC_D + k_2C_BC_C$$

$$dC_B/dt = k_1C_AC_D - k_2C_BC_C + k_3C_C - k_4C_BC_E - k_5C_BC_F$$

$$dC_C/dt = k_1C_AC_D - k_2C_BC_C - k_3C_C + k_4C_BC_E$$

$$dC_E/dt = k_3C_C - k_4C_BC_E$$

$$dC_F/dt = -k_5C_BC_F$$

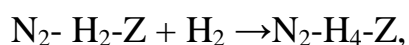
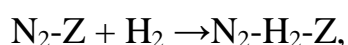
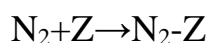
Проаналізувавши рівняння робимо висновок, що програмний продукт має обмеження у кількості молекул реагентів або продуктів реакції.

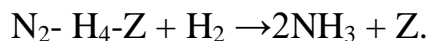
Методом спроб було виявлено, що програма розраховує диференціальні рівняння правильно, коли кількість молекул реагентів або продуктів реакції не перевищує 4.

Подальший розрахунок та прогнозування проведені не були, адже система диференціальних рівнянь була розрахована програмою не вірно.

#### 4.3 Визначення константи швидкості реакції синтезу NH<sub>3</sub> на залізному каталізаторі

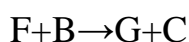
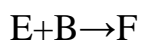
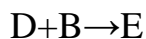
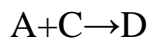
В ході роботи досліджено запропонований механізм:





Переведемо назви речовин у символічні значення для подальшого введення в програму:  $\text{N}_2 - \text{A}$ ,  $\text{H}_2 - \text{B}$ ,  $\text{Z} - \text{C}$ ,  $\text{N}_2\text{-Z} - \text{D}$ ,  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Z} - \text{E}$ ,  $\text{N}_2\text{-H}_4\text{-Z} - \text{F}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{G}$

Рівняння реакції має вигляд:



**Equations Form**

Type equations here:

Equation:	<input type="text" value="A+C-&gt;D"/>	Delete equation
Equation:	<input type="text" value="D+B-&gt;E"/>	Delete equation
Equation:	<input type="text" value="E+B-&gt;F"/>	Delete equation
Equation:	<input type="text" value="F+B-&gt;G+C"/>	Delete equation

Add equation

Go to config & equations

Рисунок 4.3— Система хімічних рівнянь введена в програму

Отримані диференціальні рівняння:

$$dC_A/dt = -k_1 C_A C_C$$

$$dC_C/dt = -k_1 C_A C_C + k_4 C_F C_B$$

$$dC_D/dt = k_1 C_A C_C - k_2 C_D C_B$$

$$dC_B/dt = -k_2 C_D C_B - k_3 C_E C_B - k_4 C_F C_B$$

$$dC_E/dt = k_2 C_D C_B - k_3 C_E C_B$$

$$dC_F/dt = k_3 C_E C_B - k_4 C_F C_B$$

$$dC_G/dt = k_4 C_F C_B$$

Експериментальні данні, введені в програму наведені в додатку В.



Результат роботи програми виглядає наступним чином:

see machine learning insights

neural network for 0 5 time interval:

accuracy per value:

[0.99986011 0.9173464 0.99840601]

accuracy average:

0.9718708397539499

neural network for 5 10 time interval:

accuracy per value:

[0.99986543 0.92325449 0.99794242]

accuracy average:

0.9736874475731407

neural network predictions:

[[[10.003, 1.001, 2.254]], [[10.003, 0.008, 2.267]]]

relative error per answer in percent

[[0.0, 0.068, 0.194,], [0.0, 0.068, 0.194,]]

Time of execution: 67.5 seconds

Можемо зробити висновок, про прийнятність похибки ( $<0.2\%$ ) і тому результат можна вважати правдивим.

#### 4.4 Інструкція щодо установки програми

Перед використанням програму необхідно встановлювати на за кроками, що наведено далі:

- 1) Встановити або перевірити наявність Python 3.6.8 на комп'ютері.  
Перевірити, чи доступний шлях файлу у глобальній змінній PATH.
- 2) Встановити або перевірити наявність NodeJS v9.4.0 на комп'ютері.
- 3) Встановити або перевірити наявність Java 8.251 на комп'ютері.
- 4) Встановити або перевірити наявність завантажувача Python залежностей pip.
- 5) Використовуючи CMD встановити наступні бібліотеки: sklearn, scipy, numpy. Для встановлення використовувати команду “python -m pip install {name}”

6) Завантажити папки програми з сховища:

<https://github.com/ybatsiun/concentration-calculations.git>

7) В папці server запустити команду `npm i`

8) В папці client запустити команду `npm i`

9) В папці client/my-app запустити команду `ng serve --open`

В результаті має бути програма має бути відкрита в браузері.

#### 4.5 Ідеї з удосконалення продукту

Програма може бути вдосконалена в наступних напрямках:

- Користувацький інтерфейс;
- Додавання української та російської мов в інтерфейс;
- Автоматичне передбачення та виправлення помилок в процесі роботи;
- Зберігання результатів розрахунків та завантаження їх в форматі Excel;
- Автоматична установка програми на комп'ютер.

#### 4.6 Інструкція щодо використання програми

1) Встановити програму на компютер за інструкцією наведеною вище.

2) Після відкриття програми в браузері необхідно ввести данні:

- Ввід хімічних реакцій з заміною реальних назв реагентів на літери літинського алфавіту
- Ввід початкових концентрацій реагентів
- Ввід інтервалу часу
- Ввід діапазону константи швидкості, на основі припущення

- Занання кроку пошуку константи швидкості
- 3) Після навчання програми та генерації множини константи швидкості, програма створює текстовий документ що завантажується до архіву програми
- 4) Користувач має оцінити результати роботи програми та оцінити адекватність моделі. Якщо похибка розрахунку є великою – повернуися на початок розрахунку та зробити нове припущення про механізм, в іншому випадку, закінчити роботу.

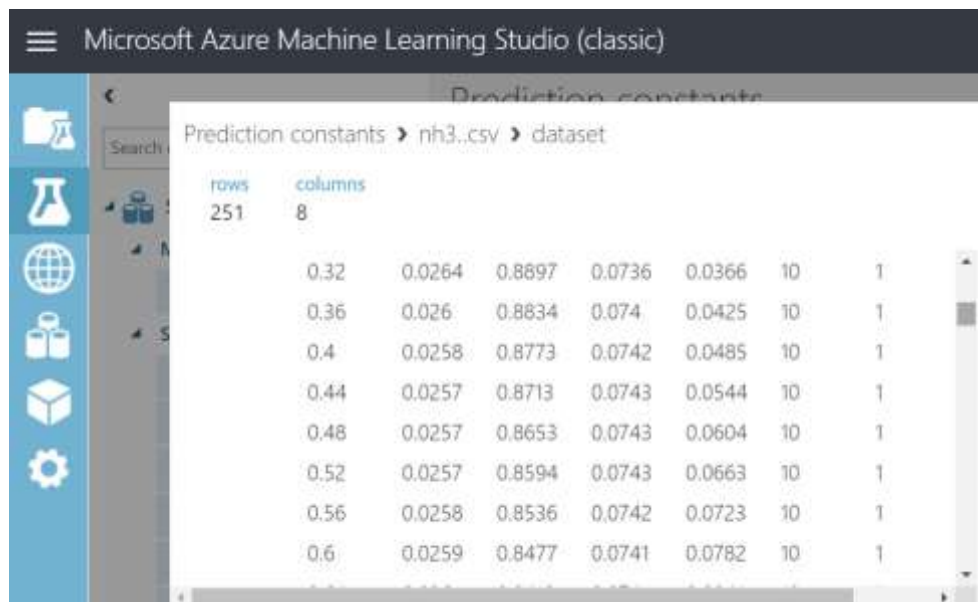
#### 4.7 Створення нейронної мережі в студії Azure та її застосування а експериментальних даних.

В роботі створено експеримент в студії Azure, виконавши 5 кроків для створення, навчання та оцінки моделі

Набір даних, сформований в попередньому розділі, містить інформацію про вхідні концентрації та значення констант швидкості був використаний для для створення штучної мережі, її навчання та перевірки.

Виконано наступні кроки:

- 1) Завантажено кінетичні данні



Prediction constants > nh3.csv > dataset

rows	columns							
251	8	0.32	0.0264	0.8897	0.0736	0.0366	10	1
		0.36	0.026	0.8834	0.074	0.0425	10	1
		0.4	0.0258	0.8773	0.0742	0.0485	10	1
		0.44	0.0257	0.8713	0.0743	0.0544	10	1
		0.48	0.0257	0.8653	0.0743	0.0604	10	1
		0.52	0.0257	0.8594	0.0743	0.0663	10	1
		0.56	0.0258	0.8536	0.0742	0.0723	10	1
		0.6	0.0259	0.8477	0.0741	0.0782	10	1

Рисунок 4.4 - Візуалізація завантажених даних

- 2) Проведена підготовка даних – автоматично видалені ті частини експерименту, де відсутня частина даних або данні введені не в числовому форматі.

- 3) Проведено вибір ознак, за якими буде проводитись навчання та розрахунок

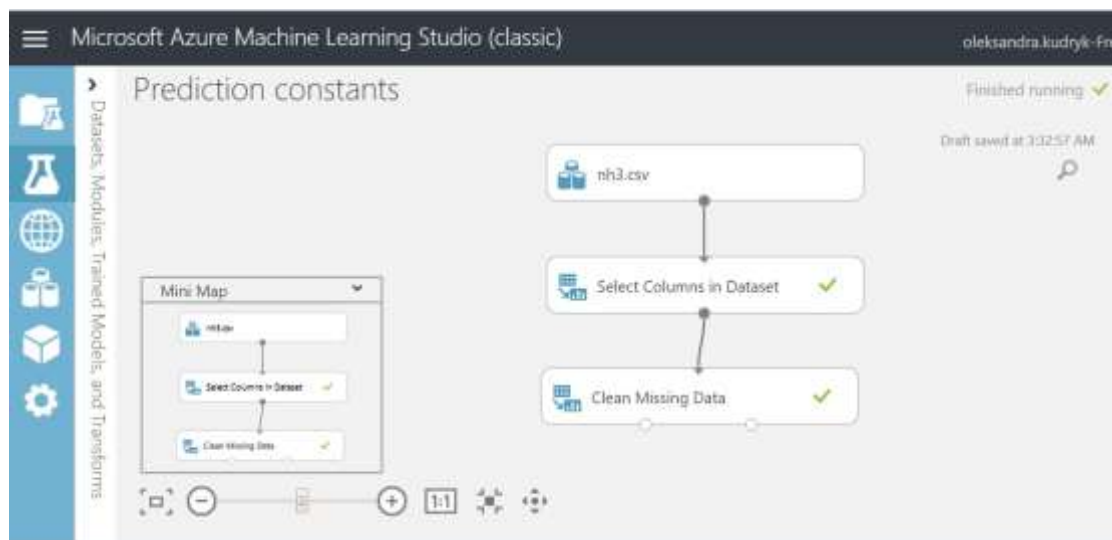


Рисунок 4.5 – Вибір ознак для навчання мережі

- 4) Проведено вибір алгоритму навчання, а саме обрано регресійну модель
- 5) Данні розділено на 2 групи: 80% даних буде використовуватись для навчання нейронної мережі, а 20% для її перевірки.



Рисунок 4.6 – Розділення даних перед навчанням мережі

- 6) Модель пройшла навчання, як результат маємо навену модель регресії, яка в подальшому може бути використана для передбачення констант швидкості реакції

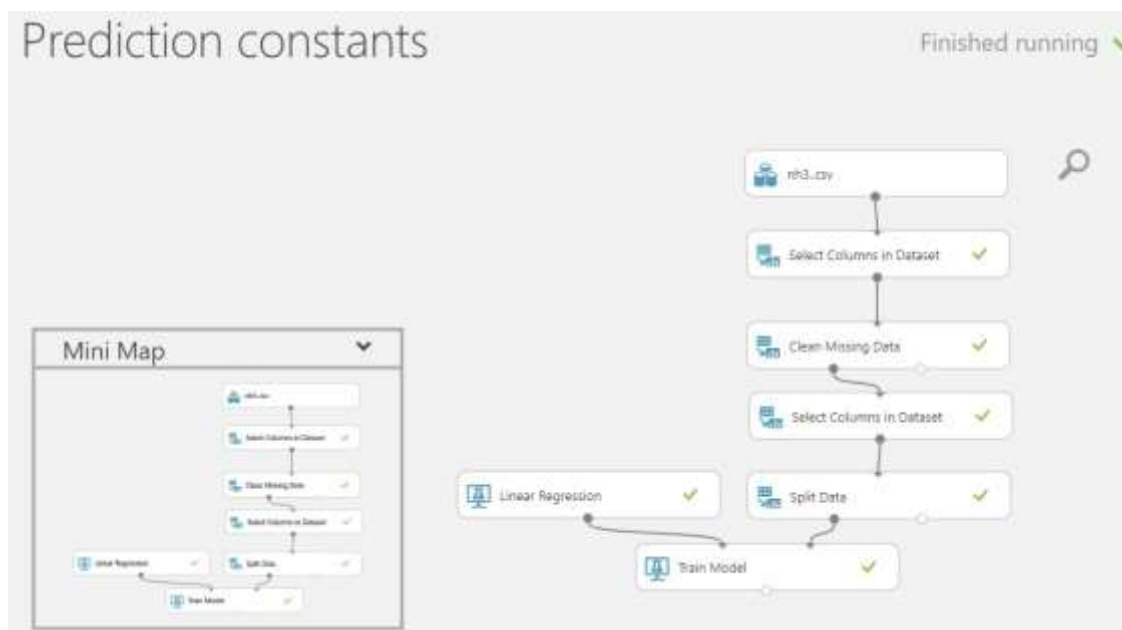


Рисунок 4.7 – Вигляд навченої нейронної мережі

- 7) Проведена перевірка адекватності моделі, для цього програма 20% попередньо відділених даних. Програма прогнозує константу швидкості та порівнює її з заданими значеннями.



Рисунок 4.8 – Результати роботи нейронної мережі

- 8) Формується статистика результатів:

Mean Absolute Error	0.000076
Root Mean Squared Error	0.000137
Relative Absolute Error	0
Relative Squared Error	0
Coefficient of Determination	1

Рисунок 4.9 – Статистика результатів

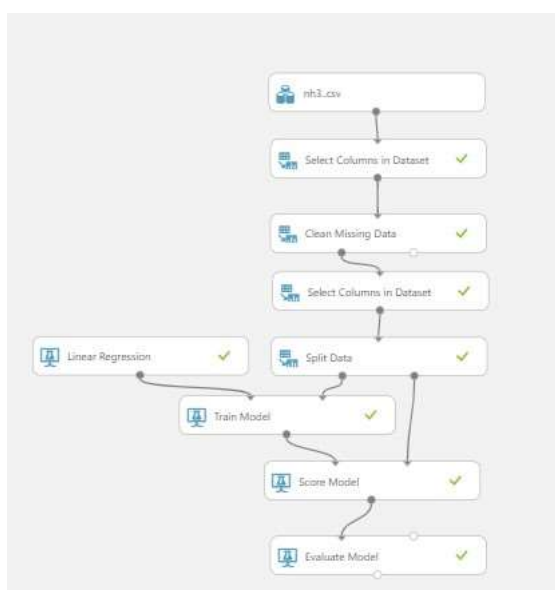


Рисунок 4.9 – Кінцевий вигляд мережі

## ВИСНОВКИ

В даний дипломній роботі проведено дослідження запропонованого механізму гетерогенних хімічних реакцій за допомогою програмного продукту, створеного на базі кафедри. Програмний продукт розраховує значення констант швидкості на основі введених експериментальних даних користувачем, а саме : запропонованої системи рівнянь, припущення діапазону констант швидкості, зміни концентрацій реагентів та продуктів реакції. Розраховано константи швидкості реакцій окислення двоокису сірки та синтезу аміаку.

В ході роботи виявлено, що програма має додаткові обмеження по кількості реагентів та продуктів реакції в результаті чого диференціальні рівняння розраховуються не вірно. Максимальна кількість молекул реагентів або продуктів реакції має бути не більшою 4 одиниць.

Середня похибка в розрахунку констант склала 2,7%. Залежно від кількості спостережень час навчання нейронної мережі може змінюватись від 16 до 120 секунд для п'яти диференціальних рівнянь.

В межах дипломної роботи було створено алгоритм прогнозування констант швидкості хіміко технологічної схеми та проведено навчання нейронної мережі. Значення похибок свідчать про те, що прогнозування було проведено з високою точністю. Створений алгоритм послугує в подальшому для дослідження процесів, які недостатньо вивчені. Результатом дослідження є підсумковий вигляд експерименту, який може використовуватись для інших розрахунків.

Наступна статистика отримана в результаті роботи алгоритму:

- Середнє арифметичне відхилення - 0,000076 ,
- Середньоквадратичне відхилення - 0,000137 ,
- Відносне арифметичне відхилення – 0,
- Відносне середньоквадратичне відхилення – 0,



- Коефіцієнт змішаної кореляції - 1.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Воробьев Н.И. - технология связанного азота и азотных удобрений / Н.И. Воробьев – Л: Химия, Минск 2011. - 216 с.
2. Кожухар В.Я. Технологія зв'язаного азоту: навчальний посібник / В.Я. Кожухар, Л.М. Ерайзер, В.В. Брем, Ю.М. Спутатов та ін. – Одеса: ОНПУ, 2013. - 280 с. – ISBN 978-966-2601-01-5.
3. Черненко Я. М. Каталізатори та сорбенти / Я. М. Черненко М. Д. Волошин Л. П. Ларичева - Дніпровський державний технічний університет (ДДТУ) 2017. – 306с.
4. Artificial Neural Networks as Models of Neural Information Processing | Frontiers Research Topic/ Marcel van Gerven, Sander Bohte, 2018. – 220 с.
5. Are connectionist models neurally plausible? A critical appraisal/ М. Papadatou-pastou, 2011. – 12 с.
6. Перерва А. С. Застосування генетичного алгоритму для визначення ефективної конфігурації штучних нейронних мереж / Перерва А. С. , Ковалюк Т. В. // ЖУРНАЛ НАУКОВИЙ ОГЛЯД № 4(47), – Київ: НТУУ «КПІ», 2018. – 149 с.
7. Azure Machine Learning Studio [Електронний ресурс]: URL: <https://studio.azureml.net>.
8. Developing Big Data Solutions with Azure Machine Learning [Електронний ресурс]: URL: <https://www.edx.org/course/developing-big-data-solutions-with-azure-machine-learning-4>
9. Random Multiclass Classification: Generalizing Random Forests to Random MNL and Random NB/Prinzie A, Poel D, 2007. 349 с

10. Classification and interaction in random forests/Denisko D, Hoffman MM 2018.: 1690–1692.
11. Методичні рекомендації до виконання магістерської дисертації для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» хіміко-технологічного факультету. /Укладачі: проф. Астрелін І.М., доц. Концевой А.Л. – НТУУ «КПІ», 2019. – 38 с
12. Кудрявцев С.О. ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ SO<sub>2</sub> ДО SO<sub>3</sub> ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ/Семьонов І.Ю., Сердюкова М.Г., Кудрявцев С.О. - Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля Технологічний інститут, с 27-29.
13. Боресков Г.К. - Катализ в производстве серной кислоты/ Боресков Г.К. - Государственное научно техническое издательство химической литературы, Москва 1954. - 350с.

## Додаток А

Нижче приведено приклад роботи з експериментальними даними.

Припустимо що задані експериментальні дані 32 спостережень:

[[3.3, 4.3, 7.1, 0.0], [0.3, 0.1, 0.7, 4.7], [8.2, 0.0, 0.5, 4.7], [0.3, 0.0, 0.2, 4.7], [0.3, 0.0, 0.2, 2.8], [0.4, 0.0, 0.1, 0.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.6], [0.3, 0.0, 0.4, 5.4], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.3, 0.0, 0.1, 2.8], [0.2, 0.0, 0.4, 2.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8]] , «parts to divide» - 4, оброблені експериментальні дані будуть мати такий вигляд:

- [[3.3, 4.3, 7.1, 0.0], [0.3, 0.1, 0.7, 4.7], [8.2, 0.0, 0.5, 4.7], [0.3, 0.0, 0.2, 4.7], [0.3, 0.0, 0.2, 2.8], [0.4, 0.0, 0.1, 0.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.6], [0.3, 0.0, 0.4, 5.4]]
- [ [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.3, 0.0, 0.1, 2.8]]
- [ [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.3, 0.0, 0.1, 2.8], [0.2, 0.0, 0.4, 2.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8]]
- [ [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.3, 0.0, 0.1, 2.8], [0.2, 0.0, 0.4, 2.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.2, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8], [0.2, 0.0, 0.3, 2.8]]

## Додаток Б

Експериментальні данні окислення SO<sub>2</sub> на ванадієвому каталізаторі  
наведені в таблиці.

A	D	B	E	C
0.0632	0.0626	0.0068	0.0074	0.0994
0.0570	0.0539	0.0130	0.0161	0.0969
0.0536	0.0470	0.0164	0.0230	0.0933
0.0519	0.0412	0.0181	0.0288	0.0893
0.0511	0.0364	0.0189	0.0336	0.0852
0.0509	0.0321	0.0191	0.0379	0.0813
0.0510	0.0284	0.0190	0.0416	0.0774
0.0513	0.0252	0.0187	0.0448	0.0739
0.0518	0.0223	0.0182	0.0477	0.0705
0.0524	0.0198	0.0176	0.0502	0.0674
0.0530	0.0175	0.0170	0.0525	0.0645
0.0537	0.0155	0.0163	0.0545	0.0619
0.0543	0.0138	0.0157	0.0562	0.0594
0.0550	0.0122	0.0150	0.0578	0.0572
0.0557	0.0108	0.0143	0.0592	0.0551
0.0564	0.0096	0.0136	0.0604	0.0532
0.0571	0.0085	0.0129	0.0615	0.0514
0.0577	0.0075	0.0123	0.0625	0.0498
0.0583	0.0067	0.0117	0.0633	0.0484
0.0589	0.0059	0.0111	0.0641	0.0470
0.0595	0.0053	0.0105	0.0647	0.0457
0.0601	0.0047	0.0099	0.0653	0.0446
0.0607	0.0042	0.0093	0.0658	0.0435
0.0612	0.0037	0.0088	0.0663	0.0425
0.0617	0.0033	0.0083	0.0667	0.0416
0.0622	0.0030	0.0078	0.0670	0.0408
0.0626	0.0027	0.0074	0.0673	0.0400
0.0631	0.0024	0.0069	0.0676	0.0393
0.0635	0.0021	0.0065	0.0679	0.0386
0.0639	0.0019	0.0061	0.0681	0.0380
0.0643	0.0017	0.0057	0.0683	0.0375
0.0646	0.0016	0.0054	0.0684	0.0369
0.0649	0.0014	0.0051	0.0686	0.0365
0.0653	0.0013	0.0047	0.0687	0.0360
0.0655	0.0011	0.0045	0.0689	0.0356
0.0658	0.0010	0.0042	0.0690	0.0352
0.0661	0.0009	0.0039	0.0691	0.0349
0.0663	0.0009	0.0037	0.0691	0.0345
0.0666	0.0008	0.0034	0.0692	0.0342
0.0668	0.0007	0.0032	0.0693	0.0339

## Додаток В

Експериментальні данні синтезу аміаку наведені в таблиці.

t	n <sub>2</sub>	z	h <sub>2</sub>	nh <sub>3</sub>	n <sub>2</sub> Z	n <sub>2</sub> h <sub>2</sub> z	n <sub>2</sub> h <sub>4</sub> z
0.32	0.0264	0.0264	0.8897	0.0736	0.0366	0.025	0.0139
0.72	0.0263	0.0263	0.8303	0.0737	0.0959	0.0841	0.0723
1.12	0.0276	0.0276	0.7732	0.0724	0.1544	0.1428	0.1311
1.52	0.0291	0.0291	0.7174	0.0709	0.2117	0.2003	0.1889
1.92	0.0307	0.0307	0.6629	0.0693	0.2678	0.2567	0.2455
2.32	0.0325	0.0325	0.61	0.0675	0.3225	0.3117	0.3008
2.72	0.0344	0.0344	0.5586	0.0656	0.3758	0.3653	0.3547
3.12	0.0364	0.0364	0.5089	0.0636	0.4275	0.4173	0.407
3.52	0.0387	0.0387	0.4612	0.0613	0.4775	0.4676	0.4577
3.92	0.0411	0.0411	0.4155	0.0589	0.5256	0.5161	0.5066
4.32	0.0436	0.0436	0.3719	0.0564	0.5717	0.5627	0.5535
4.72	0.0464	0.0464	0.3307	0.0536	0.6157	0.6071	0.5984
5.12	0.0494	0.0494	0.292	0.0506	0.6574	0.6492	0.641
5.52	0.0525	0.0525	0.2559	0.0475	0.6966	0.689	0.6812
5.92	0.0558	0.0558	0.2225	0.0442	0.7333	0.7262	0.719
6.32	0.0592	0.0592	0.1919	0.0408	0.7673	0.7607	0.754
6.72	0.0627	0.0627	0.1642	0.0373	0.7985	0.7925	0.7864
7.12	0.0663	0.0663	0.1393	0.0337	0.8269	0.8215	0.8159
7.52	0.0698	0.0698	0.1173	0.0302	0.8525	0.8476	0.8426
7.92	0.0732	0.0732	0.098	0.0268	0.8753	0.8709	0.8665
8.32	0.0766	0.0766	0.0812	0.0234	0.8953	0.8915	0.8876
8.72	0.0797	0.0797	0.0669	0.0203	0.9128	0.9095	0.9061
9.12	0.0826	0.0826	0.0547	0.0174	0.9279	0.925	0.9221
9.52	0.0853	0.0853	0.0445	0.0147	0.9407	0.9383	0.9358
9.92	0.0876	0.0876	0.0361	0.0124	0.9515	0.9495	0.9474